

ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA
SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in
Chimica Industriale

Classe LM 71 –Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Analisi del ciclo di vita della produzione industriale
di acroleina: confronto tra il processo tradizionale e
vie di sintesi alternative**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Giada Mastragostino

RELATORE

Prof. Fabrizio Passarini

CORRELATORI

Prof. Fabrizio Cavani

Dott. Daniele Cespi

Sessione III

Anno Accademico 2012-2013

ABSTRACT

La crescente consapevolezza delle problematiche ambientali che affliggono la società moderna ha portato alla ricerca di tecnologie di produzione più pulite, volte allo sviluppo di nuovi prodotti, processi e servizi o al miglioramento di quelli già presenti. In tale contesto si colloca il concetto di *Green Chemistry*, che si basa sull'utilizzo di principi in grado di minimizzare l'utilizzo o la formazione di sostanze pericolose in fase di progettazione, utilizzo e smaltimento. Emerge pertanto l'aspetto fondamentale della *Green Chemistry*, ovvero quello della sostenibilità, secondo cui è essenziale affrontare qualsiasi nuova sfida considerando la relazione tra aspetti ambientali, economici e sociali.

Un aspetto indispensabile dello sviluppo sostenibile, nonché principio chiave della *Green Chemistry*, è l'utilizzo di risorse rinnovabili, necessario per far fronte al progressivo esaurimento di quelle non rinnovabili. Il passaggio da materie prime di origine fossile a quelle rinnovabili può comportare benefici sia in termini ambientali che economici all'intero ciclo di vita di un prodotto. Pertanto soltanto attraverso l'applicazione di strumenti in grado di valutare l'intero ciclo di vita di un prodotto o processo di produzione è possibile comprendere la concreta sostenibilità dell'utilizzo di risorse rinnovabili.

È in questo contesto che si inserisce l'applicazione della metodologia di analisi LCA (Life Cycle Assessment) al settore dei processi chimici. In questo studio, vengono valutate diverse vie di sintesi per la produzione di acroleina, al fine di individuarne quella maggiormente sostenibile dal punto di vista ambientale. In particolare sono state messe a confronto due vie di sintesi alternative sviluppate a livello industriale: quella tradizionale da propilene ed il processo alternativo da glicerolo. Lo studio è articolato su due livelli: 1) un'analisi LCA parziale, in cui le materie prime sono considerate come *black boxes* e quindi non vengono conteggiati i flussi che caratterizzano le fasi di produzione e purificazione ad esse associate; 2) un'analisi LCA estesa, in cui i confini di sistema vengono ampliati all'intero ciclo produttivo. Il secondo livello di studio (più dettagliato) permette di individuare due possibili alternative per lo scenario di produzione di acroleina da glicerolo: la prima in cui il glicerolo è ottenuto come sottoprodotto nella reazione di trans-esterificazione di oli vegetali, finalizzata all'ottenimento di biodiesel, e la seconda in cui esso deriva dal processo di idrolisi di sego per l'ottenimento di acidi grassi.

Il confronto tra i due scenari parziali di produzione di acroleina, mostra come la via di sintesi alternativa da glicerolo abbia impatto complessivo superiore alla via di sintesi tradizionale. Tale andamento è ascrivibile principalmente ai diversi consumi in massa ed energia dei processi che lo compongono.

Questi risultati vengono in parte confermati nel livello esteso. L'estensione dei confini di sistema mostra come lo scenario che utilizza il glicerolo ottenuto dalla trans-esterificazione dell'olio di colza risulti essere il peggiore in termini di impatto ambientale a causa dell'elevato consumo e sfruttamento di suolo associati alla fase di coltivazione della biomassa per l'ottenimento dell'olio. Tuttavia il livello esteso mostra anche come lo scenario che impiega il glicerolo ottenuto come sottoprodotto del processo di idrolisi risulti essere globalmente l'alternativa più sostenibile in termini di impatti ambientali, grazie agli enormi vantaggi che emergono dall'evitata produzione di acidi grassi da colture dedicate.

Inoltre, al fine di avvalorare i risultati ottenuti e confermare la robustezza dei modelli creati, è stata eseguita un'analisi di incertezza tramite il metodo statistico Monte Carlo sui due scenari di produzione di acroleina da glicerolo.

The growing awareness of environmental issues that plague modern society has led to the search of new cleaner production technologies, aimed at the development of innovative products, processes and services or improving existing ones. In this context we find the concept of Green Chemistry, which is based on the use of the twelve principles aimed to minimize the use or generation of hazardous substances in the design phase, usage and disposal. It is apparent therefore the fundamental aspect of Green Chemistry, namely sustainability, according to which it is essential to face any new challenge considering the relationship between environmental, economic and social aspects. An essential aspect of sustainable development, as well as the key principle of Green Chemistry, is the use of renewable resources needed to cope with the gradual depletion of non-renewable. The passage from fossil fuels based raw materials to the renewables may result in benefits for both environmental and economics terms to the whole life cycle of a product. Thus only through the application of tools to assess the entire life cycle of a product or production process, is it possible to understand the sustainability of concrete utilization of renewable resources.

It is in this context that fits the application of Life Cycle Assessment methodology to the chemical production sector. In this study we evaluated different ways to produce acrolein, in order to identify which one is the most sustainable from an environmental point of view. In particular, two alternatives have been studied: the traditional way starting from propylene, and the alternative process which involves the use of glycerol. The study is divided into two levels: 1) a partial LCA analysis, in which the raw materials are considered as black boxes, therefore mass and energy flows from production and purification were not considered; 2) an extensive LCA analysis, in which the system boundaries were extended to entire production cycle. The second level of study (more detailed) allows to identify two possible alternatives for the production of acrolein from glycerol: the first in which the glycerine is obtained as a byproduct in the trans-esterification reaction of vegetable oils (process aimed to obtain biodiesel), and the second in which it derives from the hydrolysis process of tallow for obtaining fatty acids. The impact assessment shows how the alternative synthesis from glycerol has higher overall impact than the traditional route from propylene. This trend is mainly due to the different mass and energy consumptions of the manufacturing processes.

These results are partially confirmed by the second stage of study. The system boundaries extension shows that alternative scenario with glycerol obtained from rape oil trans-esterification seems to be the worst in terms of environmental impacts. This trend is mainly due to the land consumption and usage associated with the biomass cultivation. However, the extended level also shows how the other alternative from glycerol (obtained from tallow)

proves to be globally more sustainable alternative in terms of environmental impacts, thanks to the huge benefits that emerge from the avoided fatty acids production from dedicated crops.

Finally, in order to validate the results obtained and to confirm the robustness of the models created an uncertainty analysis was carried out using Monte Carlo method.

INDICE

PARTE GENERALE	10
1. SCOPO DELLO STUDIO	11
2. GREEN CHEMISTRY	12
2.1 Sviluppo Sostenibile	13
2.2 I principi della Green Chemistry	14
2.3 I principi della Green Engineering	17
2.4 Materie prime rinnovabili	19
3. ACROLEINA	23
3.1 Proprietà chimico-fisiche	23
3.1.1 Tossicologia	24
3.1.2 Manipolazione, stoccaggio e trasporto	25
3.2 Produzione ed impiego	26
3.2.1 Aspetti economici	26
3.2.2 Usi	26
3.2.3 Produzione	28
3.3 Via di sintesi classica	29
3.3.1 Processo di produzione	31
3.4 Vie di sintesi alternative	33
3.4.1 Processo di produzione	36
3.4.2 Sintesi del glicerolo	37
3.4.2.1 Trans-esterificazione di oli	38
3.4.2.1.1 Processo produttivo	38
3.4.2.1.2 Aspetti economici	43
3.4.2.2 Idrolisi di grassi vegetali ed animali	46
3.4.2.2.1 Introduzione	46
3.4.2.2.2 Processo produttivo	47
4. METODOLOGIA LCA	51
4.1 Metodi di valutazione della sostenibilità di processi chimici	51

4.1.1 Le origini e lo sviluppo della LCA	54
4.1.2 LCA applicata ai processi chimici	54
4.2 Struttura di una LCA	56
4.2.1 Definizione degli obiettivi e del campo di applicazione	57
4.2.1.1 Definizione dei confini del sistema	58
4.2.1.2 Definizione dell'unità funzionale	59
4.2.1.3 Criteri di allocazione	59
4.3 Analisi di inventario	60
4.3.1 Modalità di raccolta dei dati	60
4.3.2 L'errore in uno studio LCA	61
4.4 Valutazione degli impatti (LCIA)	61
4.4.1 Il metodo ReCiPe	63
4.4.1.1 Classificazione	63
4.4.1.2 Caratterizzazione	64
4.4.1.3 Normalizzazione	64
4.4.1.4 Pesatura	64
4.4.2 Danno alla salute umana (HH)	66
4.4.3 Danno alla diversità dell'ecosistema	67
4.4.4 Danno alla disponibilità di risorse (RA)	68
4.5 Interpretazione e miglioramento	68
4.5.1 Analisi delle incertezze	69
4.5.2 Analisi di sensibilità	70
4.5.3 Analisi di contributo	70
 5. SOFTWARE E DATABASE	 71
5.1 Il software SimaPro	71
5.2 Il database Ecoinvent	71
 PARTE SPERIMENTALE	 73
 6. ANALISI DEL CICLO DI VITA	 74
6.1 Definizione di obiettivi e scopi	74
6.2 Definizione dei confini del sistema	74
6.2.1 Confini del sistema: LCA parziale	75

6.2.2 Confini del sistema: LCA estesa	76
6.3 Definizione dell'unità funzionale	78
7. ANALISI DI INVENTARIO	79
7.1 Via di sintesi tradizionale	79
7.2 Via di sintesi alternativa	80
7.2.1 Trans-esterificazione di oli	81
7.2.2 Idrolisi di trigliceridi	82
7.3 Aspetti comuni ad ogni scenario	84
7.3.1 Catalizzatore	84
7.3.1.1 Quantitativo e modellazione del catalizzatore	84
7.3.2 Emissioni in aria	85
7.3.3 Recuperi	85
8. VALUTAZIONE DEGLI IMPATTI	87
8.1 Categorie e metodo di valutazione degli impatti	87
8.2 Valutazione del danno	89
8.2.1 Valutazione del danno LCA parziale	89
8.2.2 Valutazione del danno LCA estesa	92
9. INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI	102
9.1 Valutazione del danno	102
9.2 Analisi di incertezza	105
9.2.1 Metodo Monte Carlo	107
10. CONCLUSIONI	116
11. BIBLIOGRAFIA	120

PARTE GENERALE

1. SCOPO DELLO STUDIO

Con il presente elaborato di Tesi si intende considerare un processo attinente al settore chimico industriale da una prospettiva di ciclo di vita. Nel caso studio qui affrontato, vengono poste a confronto due vie di sintesi alternative per la produzione di acroleina: il processo tradizionale, che impiega propilene come materia prima, e quello che utilizza glicerolo, ottenuto come sottoprodotto rinnovabile di processi industriali. In particolare, il lavoro si articola su due livelli di studio: un primo, parziale, in cui si va a considerare esclusivamente il processo di produzione di acroleina, non considerando gli stadi a monte per l'ottenimento delle materie prime di partenza; un secondo, più dettagliato, in cui i confini di sistema vengono ampliati all'intero ciclo produttivo (*from cradle to gate*). La metodologia di analisi LCA (*Life Cycle Assessment* o Analisi del Ciclo di Vita) è stata impiegata come strumento scientifico per eseguire tale confronto al fine di valutare l'impatto ambientale associato a ciascuno scenario. Per le fasi di modellazione degli scenari e di quantificazione degli impatti ambientali ad essi associati, è stato utilizzato il software SimaPro, versione 7.3 PhD, e la banca dati svizzera Ecoinvent (2.0).

2. GREEN CHEMISTRY

Ormai la chimica ha assunto un ruolo fondamentale nella quasi totalità degli aspetti della società moderna, di fatti la costante tendenza ad una sempre migliore qualità di vita sta incrementando la richiesta e l'utilizzo di elevati quantitativi di sostanze chimiche e prodotti sempre più sofisticati. Tuttavia la società non è stata sempre favorevole e ben disposta nei confronti della produzione chimica industriale. Di fatti, mentre negli anni '50-'60 il settore della chimica veniva visto come la soluzione a molti bisogni e problemi della società (Matlack 2001), negli ultimi decenni è aumentata la perplessità nei suoi confronti a causa dell'incremento di disastri, sversamenti o presenza di additivi indesiderati in prodotti di largo consumo (Clark & Macquarrie 2002; Anastas & Eghbali 2009). Tuttavia, l'interesse sempre crescente verso la ricerca di tecnologie di produzione più pulite e volte alla riduzione dell'inquinamento, dettata dalla consapevolezza delle problematiche ambientali, ha portato ad un maggiore interesse per lo sviluppo di nuovi prodotti, processi e servizi che consentano di raggiungere determinati obiettivi economici ed ambientali (Sharma et al. 2011).

È proprio in tale contesto che si collocano i concetti di *Green Chemistry* e *Green Engineering*, discipline volte allo studio di reazioni e processi chimici al fine di garantirne maggiore efficienza, sicurezza e pulizia in termini di minor quantitativo di rifiuti prodotti (Jiménez-González & Constable 2011).

In realtà, la chimica tradizionale non si differenzia radicalmente dalla chimica *green*, in quanto la stessa innovazione è sempre stata al centro del concetto classico di chimica; tuttavia, la differenza cruciale sta nella priorità che viene data ai problemi ambientali (Kidwai & Mohan 2005).

L'obiettivo è quello di svolgere attività di progettazione, fabbricazione, utilizzo e smaltimento che minimizzino l'impiego e la produzione di sostanze pericolose. Nonostante questo è bene ricordare che risulta impossibile eliminare completamente l'utilizzo di tali sostanze, pertanto l'obiettivo è quello di impedirne o minimizzarne la dispersione nell'ambiente. Tenendo in considerazione questo presupposto, la *Green Chemistry* può essere definita in termini più ampi come l'applicazione dei principi fondamentali di sviluppo sostenibile e di ecologia industriale, al fine di ridurre al minimo l'uso e la manipolazione di sostanze pericolose. Emerge pertanto che un aspetto basilare della *Green Chemistry* è quello di sostenibilità. Idealmente la chimica *green* risulta essere vantaggiosa in termini economici, poiché meno costosa della chimica tradizionalmente praticata, ma anche in termini di materiali utilizzati, poiché è finalizzata a ridurre al minimo l'impiego di materie prime ed a minimizzare

l'accumulo di prodotti e rifiuti pericolosi, principi complementari a quelli dell'ecologia industriale: utilizzo di risorse rinnovabili e massimo riciclo di materiali (Manahan 2001).

Pertanto è possibile distinguere due approcci alternativi nell'attuazione della chimica verde:

- Usare prodotti chimici esistenti, producendoli da sintesi eco-compatibili;
- Usare prodotti chimici alternativi.

Il concetto di sviluppo sostenibile viene definito nel Programma Ambientale delle Nazioni Unite (ONU) come:

“La continua applicazione di una strategia ambientale integrata preventiva per processi e prodotti utile alla riduzione del rischio per l'uomo e l'ambiente. Nelle fasi produttive, una produzione più pulita consiste nella conservazione di materie prime e la riduzione nella tossicità di emissioni e rifiuti, prima che essi lascino il processo”.

2.1 Sviluppo Sostenibile

Il concetto moderno di sostenibilità ha avuto origine con il rapporto *Our Common Future* (noto anche come Brundtland Report) della United Nation World Commission on Environmental and Development. Tale commissione descrive lo sviluppo sostenibile come *“lo sviluppo che incontra i bisogni presenti senza compromettere la capacità delle future generazioni di soddisfare i propri”.*

Nel 1998, John Elkington, uno dei primi innovatori dello sviluppo sostenibile, coniò la frase *triple bottom line*, facendo riferimento alla necessità di considerare l'intricata relazione tra gli aspetti ambientali, economici e sociali della società umana (Jiménez- González & Constable 2011). In un certo senso, la sostenibilità può essere considerata un bilanciamento delicato di questi tre fattori:

- sostenibilità ambientale, si intende la capacità di preservare nel tempo le funzioni dell'ambiente: fornitore, recettore e fonte diretta di utilità;
- sostenibilità economica, rappresenta la capacità di un sistema di generare una crescita costante degli indicatori economici;
- sostenibilità sociale, può essere definita come la capacità di garantire condizioni di benessere umano.

In Figura 2.1 viene riportata l'interazione tra queste tre sfere:

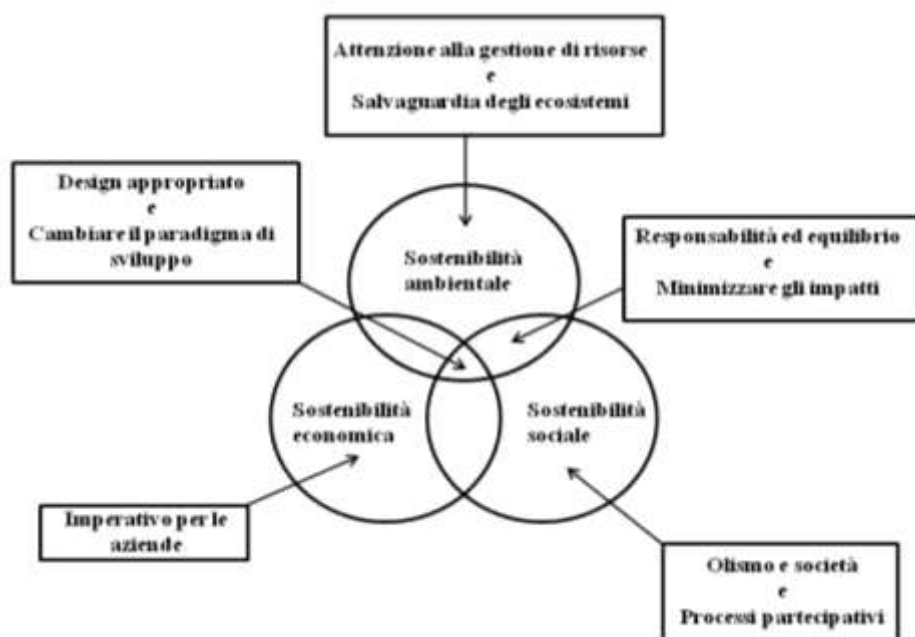


Figura 2.1: Sostenibilità in termini di tre concetti subordinati: *environment*, *society* e *economy* (Carew & Mitchell 2008).

Analogamente, l'International Institute of Environment and Development definisce lo sviluppo sostenibile come *“una via di sviluppo che può essere mantenuta in modo indefinito, poiché desiderabile dal punto di vista sociale, economicamente attuabile ed ecologicamente sostenibile”* (Jiménez- González & Constable 2011).

Come già accennato la *Green Chemistry* e la *Green Engineering* racchiudono alcuni dei concetti e degli strumenti necessari a guidare la società verso il concetto di sviluppo sostenibile, promuovendo la progettazione di processi più intrinsecamente sicuri.

2.2 I principi della Green Chemistry

Il termine *Green Chemistry* fu coniato nel 1991 da Paul Thomas Anastas, Professore presso la Yale University. Successivamente l'*Environmental Protection Agency* (EPA) propose una prima definizione concettuale di *Green Chemistry*:

“L'utilizzo di una serie di principi che riducono o eliminano l'uso o la creazione di sostanze pericolose nella progettazione, produzione e applicazione di prodotti chimici”. Nel 1998, Anastas e Warner racchiusero in dodici principi le linee guida per valutare le tecnologie, sviluppare le vie di sintesi sostenibili e confrontare l'accettabilità ambientale di processi concorrenti (Sharma et al. 2011). Queste linee guida costituiranno i dodici principi fondamentali della *Green Chemistry*, che risultano applicabili a tutte le fasi del ciclo di vita di un processo, dalle materie prime utilizzate, all'efficienza e sicurezza delle trasformazioni, fino

alla tossicità e biodegradabilità dei prodotti e dei reagenti utilizzati (*Anastas & Eghbali 2009*).

Di seguito verranno elencati, dandone una spiegazione in breve:

1. **PREVENZIONE.** È meglio prevenire il rifiuto piuttosto che trattarlo a seguito di una sua produzione:
 - Considerare l'effetto globale del processo produttivo sulle emissioni;
 - Verificare la compatibilità tra la sicurezza e la minimizzazione dei rifiuti;
 - Cercare vie di sintesi che evitino l'utilizzo di purificazioni e separazioni con conseguente produzione di rifiuti;
 - Controllare e minimizzare i rifiuti emessi.
2. **ECONOMIA ATOMICA.** I metodi di sintesi dovrebbero essere progettati per massimizzare l'incorporazione di tutti i materiali usati nel processo nel prodotto finale:
 - Identificare e quantificare i sottoprodotti;
 - Determinare conversione, selettività e produttività;
 - Applicare misure di sostenibilità.
3. **SINTESI MENO PERICOLOSE.** Ove possibile, i metodi di sintesi dovrebbero essere progettati per usare e generare sostanze che abbiano tossicità minima o nulla per l'uomo e l'ambiente:
 - Conoscere la tossicità dei reagenti e dei prodotti;
 - Cercare vie di sintesi alternative che evitino l'utilizzo di reagenti tossici;
 - Applicare misure di sostenibilità.
4. **PROGETTAZIONE SICURA.** I prodotti chimici dovrebbero essere progettati riducendone la tossicità pur preservandone l'efficacia nelle funzioni;
5. **AUSILIARI SICURI.** L'utilizzo di sostanze ausiliarie (es: solventi, agenti di separazione) dovrebbe essere evitato ove possibile, se così non fosse è consigliabile usarne di innocue:
 - Non utilizzare solventi volatili, solubili, tossici, infiammabili o corrosivi, che possono contribuire all'inquinamento ambientale e aumentare il rischio di incidenti;
 - Se strettamente necessario come solventi prediligere l'utilizzo di acqua, fluidi supercritici o liquidi ionici;

- La situazione ideale sarebbe non utilizzare ausiliari, in quanto implicano il consumo di energia per la successiva separazione ed eventuale formazione di rifiuti.
6. **EFFICIENZA ENERGETICA.** Minimizzare la richiesta energetica, la quale dovrebbe essere riconosciuta per i suoi impatti ambientali ed economici. I metodi di sintesi dovrebbero essere condotti a temperatura ambiente e pressione atmosferica:
 - Prediligere l'utilizzo di energia da fonti alternative;
 - Studiare la termochimica di base;
 - Minimizzare l'utilizzo di utilities.
 7. **MATERIE PRIME RINNOVABILI.** Uso di materie prime rinnovabili in sostituzione di quelle esauribili, quando è tecnicamente ed economicamente possibile:
 - Applicare misure di sostenibilità;
 - Utilizzare le biomasse come fonte di materia e di energia.
 8. **DERIVATIZZAZIONI RIDOTTE.** Ove possibile evitare derivatizzazioni non necessarie (come gruppi bloccanti, protezione/deprotezione, modificazioni temporanee di processi chimici/fisici):
 - Se strettamente necessarie, prediligere derivatizzazioni non covalenti.
 9. **CATALIZZATORI.** Reagenti catalitici (più selettivi possibile) sono migliori rispetto a quelli stechiometrici:
 - Spesso la formazione di rifiuti è legata all'utilizzo di quantità stechiometriche di reagenti;
 - L'utilizzo di quantità catalitiche permette la riduzione dei quantitativi alimentati;
 - Se possibile, utilizzare bio-catalizzatori (enzimi).
 10. **DEGRADAZIONE.** I prodotti chimici dovrebbero essere progettati così da minimizzare la loro persistenza nell'ambiente alla fine della loro funzione, favorendone la trasformazione in prodotti di degradazione innocui;
 11. **ANALISI PER PREVENZIONE.** I metodi analitici hanno bisogno di essere ulteriormente sviluppati per permettere il controllo in tempo reale dei processi, monitorando e prevenendo la formazione di sostanze pericolose:
 - Preferire analisi in situ piuttosto che ex situ, per poter intervenire tempestivamente, prevenendo incidenti, risparmiando energia e impedendo la

formazione significativa di sottoprodotti che richiederebbero ulteriori purificazioni.

12. PREVENZIONE INCIDENTI. Le sostanze e la forma delle sostanze usate in processi chimici dovrebbero essere scelti in modo da minimizzare il rischio di incidenti, inclusi rilasci, esplosioni ed incendi:

- Identificare i pericoli ed i rischi ad essi associati;
- Evitare l'uso di sostanze tossiche, infiammabili ed esplosive;
- Utilizzare le sostanze in forme più sicure.

Al fine di facilitarne la comprensione, favorendone l'applicazione, questi principi sono stati recentemente semplificati, riassumendoli nella forma di acronimo PRODUCTIVELY (*Tang et al. 2008*):

P – Prevenzione dei rifiuti;

R – materiali Rinnovabili;

O – Omettere stadi di derivatizzazione;

D – prodotti chimici Degradabili;

U – Usare metodi sintetici sicuri;

C – reagenti Catalitici;

T – Temperatura ambiente e pressione atmosferica;

I – monitoraggio durante il processo (In-process);

V – molto poche sostanze ausiliarie (Very few);

E – E-factor, massimizzare l'economia atomica di prodotto;

L – bassa tossicità dei prodotti chimici (Low);

Y – sì, è sicuro (Yes).

2.3 I principi della Green Engineering

Nel 2003, successivamente allo sviluppo del concetto di *Green Chemistry*, Anastas e Zimmerman si dedicarono a sviluppare anche i dodici principi della *Green Engineering*; in sintesi delle linee guida volte alla riduzione dell'impatto umano sull'ambiente attraverso la realizzazione di sistemi più efficienti, economicamente e ambientalmente compatibili (*Anastas & Zimmerman 2003*). Di seguito vengono riportati e descritti in breve i 12 principi:

1. **CARATTERISTICHE INTRINSICHE POSITIVE.** I progettisti devono cercare di garantire che tutti i materiali, l'energia in entrata e le uscite siano intrinsecamente non pericolose;
2. **PREVENIRE INVECE CHE TRATTARE.** È meglio prevenire la formazione di rifiuti piuttosto che trattarli dopo la loro formazione;
3. **PROGETTARE FAVORENDO LA SEPARAZIONE.** Le operazioni di separazione e purificazione devono essere progettate minimizzando il consumo di energia e l'utilizzo di materiali;
4. **MASSIMIZZARE L'EFFICIENZA.** I prodotti, i processi ed i sistemi devono essere progettati massimizzando l'efficienza dell'utilizzo di massa, energia, spazio e tempo;
5. **SPINTA IN USCITA INVECE CHE SPINTA IN INGRESSO.** Prodotti, processi e servizi devono essere "spinti fuori" piuttosto che "spinti dentro" nell'uso di energia e materiali. Favorire reazioni di equilibrio le quali vanno a completamento sottraendo un prodotto od energia, piuttosto che quelle in cui il prodotto è ottenuto aggiungendo materiali o energia;
6. **CONSERVARE LA COMPLESSITÀ.** Entropia e complessità intrinseca devono essere viste come un investimento quando si fanno scelte progettuali su riciclo, riuso o smaltimento utile;
7. **DURABILITÀ INVECE DI IMMORTALITÀ.** L'obiettivo della progettazione deve essere la durabilità e non l'immortalità. I prodotti possono creare problemi ambientali che vanno dallo smaltimento di rifiuti solidi, alla persistenza e bioaccumulo. La biodegradabilità è considerata un valore aggiunto.
8. **MINIMIZZARE GLI ECCESSI.** Evitare di progettare per capacità o potenzialità che non sono necessarie. Progettare un prodotto od un processo che sia utilizzabile indipendentemente dalle condizioni spaziali e temporali non sempre è un pregio, infatti potrebbe aumentare il costo in termini di materia, energia ed impatto ambientale.
9. **MINIMIZZARE LA DIVERSITÀ DEI MATERIALI.** Si deve minimizzare la diversità di materiali, favorendo i prodotti multicomponenti, al fine di promuovere lo smontaggio ed il recupero (massimizzazione di valore).
10. **INTEGRARE I FLUSSI DI MATERIA ED ENERGIA.** La progettazione di prodotti, processi e sistemi deve essere effettuata includendo i flussi di materia ed energia disponibili;

11. PROGETTARE PER IL “FINE VITA”. In analogia con il principio 9, i prodotti, processi e sistemi devono essere progettati in modo da favorire il riuso e il riciclo a fine vita;
12. RINNOVABILI PIUTTOSTO CHE ESAURIBILI. Prediligere fonti di materiali ed energia rinnovabili.

Come è possibile notare, alcuni di questi principi riprendono quelli della *Green Chemistry* e possono essere utili nell'applicazione del principio di sostenibilità nel settore dell'industria chimica.

Anche in questo caso le linee guida vengono inglobate in una forma più snella e semplice con l'acronimo IMPROVEMENTS (*Tang et al. 2008*):

- I – Intrinsecamente non pericoloso e sicuro;
- M – Minimizzare la diversità dei materiali;
- P – Prevenzione invece che trattamento;
- R – materie prime Rinnovabili;
- O – progettazione verso l'esterno (Output-led);
- V – semplicità (Very simple);
- E – uso Efficiente di materia, energia, spazio e tempo;
- M – soddisfare l'esigenza (Meet the need);
- E – facile da separare (Easy);
- N – reti di scambio di massa ed energia (Networks)
- T – Testare il ciclo di vita del progetto;
- S – Sostenibilità di tutto il ciclo di vita del prodotto.

2.4 Materie prime rinnovabili

Come abbiamo visto, il concetto di *utilizzo di risorse rinnovabili* è un principio chiave sia della *Green Chemistry* che della *Green Engineering*, in quanto risulta essere un aspetto imprescindibile dello sviluppo sostenibile.

Attualmente lo stile di vita di parte della popolazione mondiale non è pienamente in linea con i principi di sviluppo sostenibile. In particolare le questioni più delicate risultano quelle legate allo sfruttamento di risorse, le quali si stanno esaurendo ad un ritmo allarmante, ed all'elevato consumo energetico per l'ottenimento di molti *building blocks* di processi chimici.

Il tutto porta inevitabilmente ad un crescente degrado ambientale (*Jiménez- González & Constable 2011*).

Come già menzionato gran parte dei materiali ed energia impiegati nella sintesi provengono da fonti non rinnovabili, prevalentemente di origine fossile come petrolio e gas naturale.

Diversamente, le fonti rinnovabili derivano da piante (ad esempio oli, amido, carboidrati, cellulosa), animali (grassi) e rifiuti provenienti dal settore agricolo e industriale e possono essere rigenerate attraverso una gestione sostenibile. Tuttavia, anche le materie cosiddette rinnovabili possono essere definite tali solo se vengono gestite in maniera sostenibile, cioè se la velocità del consumo risulta minore rispetto alla velocità con cui possono essere ricostituite senza creare ulteriori fattori di stress per l'ambiente (ad esempio uso smodato di energia e/o fertilizzanti).

Prima che le risorse fossili diventassero ampiamente disponibili a buon mercato, gran parte del settore chimico era basato principalmente su materie prime rinnovabili. Tuttavia, a causa della mancanza di miglioramento, tali processi non riuscirono a competere con i processi alternativi da fossile. Tuttavia, le esigenze ambientali descritte in precedenza rendono necessario prendere di nuovo in considerazione l'impiego di materie prime rinnovabili (*Matlack 2001*).

L'opportunità offerta da queste materie prime è quella di rompere la linearità dei cicli di produzione tradizionali, operando con sistemi produttivi più vicini al mondo naturale, cioè in modo ciclico, in cui materia ed energia possono essere utilizzate come *feedstocks* minimizzando la produzione di rifiuti.

Un altro possibile vantaggio, oltre a quello ambientale, è che tutti i prodotti ottenuti da biomassa hanno richieste energetiche, valutate come GER (Gross Energy Requirement, consumo totale di energia per la produzione di una tonnellata di prodotto), inferiori rispetto a quelli derivanti da materie prime fossili. Il GER comprende il consumo energetico, che nei processi chimici è in gran parte l'energia di processo, ed il consumo non energetico associato all'utilizzo di materie prime. La differenza nel consumo di risorsa tra le due alternative è così elevata tanto da far presumere che le sostanze chimiche prodotte da fonti rinnovabili siano più sostenibili di quelle da fonte non rinnovabile (*Metzgerl 2009*).

Generalmente i prodotti derivanti da risorse rinnovabili possono essere classificati in tre categorie (*Jiménez- González & Constable 2011*):

1. Prodotti chimici di base (acidi organici, biocombustibili; glicerolo ecc.);
2. Specialità (biopolimeri, enzimi, prodotti farmaceutici ecc.);

3. Prodotti generici (materiali compositi, legno, carta ecc.).

Il valore dei prodotti chimici di base dipende sostanzialmente dal costo delle materie prime e dal costo di lavorazione. È evidente che se il costo delle materie prime da biomassa tende a diminuire rispetto a quello delle risorse fossili, un numero sempre crescente di prodotti chimici potrebbe venire prodotto in maniera competitiva da fonti rinnovabili. Tuttavia, il costo non è l'unico parametro importante, in molti casi il passaggio da una risorsa fossile ad una rinnovabile comporterebbe una riduzione anche delle emissioni di CO₂, come ad esempio nella combustione delle biomasse. Infatti, grazie all'incorporazione di CO₂ atmosferica, il bilancio complessivo di una loro combustione risulta migliore rispetto a quello di una risorsa fossile. Parallelamente, l'uso della biomassa nella produzione di prodotti chimici e di combustibili, dovrebbe fornire una maggiore sicurezza di approvvigionamento, in quanto essa può essere coltivata in molte parti del mondo, contrariamente alle risorse fossili (e minerarie) che non risultano democraticamente distribuite.

In linea di principio è possibile individuare due approcci differenti di impiego delle risorse rinnovabili. Il primo è quello in cui vengono utilizzate materie prime rinnovabili per la produzione dei così detti *building blocks*, genericamente chiamati petrolchimici per via della loro origine. Un esempio può essere quello della sintesi di acroleina, che se prodotta da materiali rinnovabili come il glicerolo, anziché da una materia prima fossile, può essere considerata un intermedio chiave nell'industria chimica rinnovabile (*Christensen et al. 2008*). Nella fabbricazione di tali prodotti, l'identità chimica degli elementi principali rimane inalterata con lo spostamento da fossili a rinnovabili, determinando quindi un impatto modesto sul resto dell'industria chimica. Pertanto l'obiettivo del primo approccio sarà quello di mettere a disposizione i principali prodotti chimici ad un minor costo e con il minor impatto possibile sull'ambiente.

Il secondo approccio è quello di creare nuovi prodotti che potenzialmente possono sostituire quelli petrolchimici. Questa strategia è più difficile da attuare rispetto a quella descritta precedentemente, a causa della mancanza di mercati già esistenti per queste nuove sostanze (*Christensen et al. 2008*).

Il passaggio da materie prime fossili a quelle rinnovabili dovrebbe comportare benefici ambientali ed economici nell'intero ciclo di vita di un prodotto, dalla produzione fino al fine vita. Pertanto a nostro avviso solo attraverso l'applicazione di strumenti in grado di valutare l'intero ciclo di vita di un processo produttivo si è in grado di dimostrare l'effettiva sostenibilità di impiego di risorse rinnovabili.

Per questo motivo lo studio propone un'applicazione innovativa della metodologia di analisi LCA, impiegata nella valutazione di tre diverse vie di sintesi per l'acroleina al fine di individuare la strada più sostenibile da un punto di vista ambientale.

3. ACROLEINA

3.1 Proprietà chimico-fisiche

L'acroleina (2-propenale o acrilaldeide), aldeide α , β -insatura più semplice, è un liquido incolore, volatile, tossico, con un odore pungente. È un importante intermedio per numerosi prodotti chimici e fu scoperta nel 1843 da Redtenbacher durante la distillazione di grassi e glicerolo (Ghilarducci & Tjeerdema 1995).



Dalla formula bruta si può notare la presenza del gruppo vinilico ed aldeidico, che conferiscono alla molecola un'elevata reattività, pertanto essa è soggetta a reazioni caratteristiche sia di un composto insaturo che di un'aldeide (Arntz *et al.* 2012; Belcher 2008). La coniugazione tra il doppio legame e la funzionalità carbonilica aumenta la reattività di entrambi i gruppi, che pertanto possono reagire insieme o separatamente, con la possibilità di provocare una polimerizzazione spontanea fortemente esotermica. Di seguito, in Tabella 3.1, vengono riportate le proprietà chimico-fisiche più importanti.

Proprietà	Valore
Proprietà fisiche	
Formula molecolare	C ₃ H ₄ O
Peso molecolare	56.06
Punto di ebollizione, °C	
a 101.3 kPa	52.69
Tensione di vapore a 20°C, kPa	29.3
Calore di vaporizzazione a 101.3 kPa, kJ/kg	510
Solubilità in acqua a 20°C, % in peso	20.6
Viscosità a 20°C, mPa s	0.35
Capacità termica (specifica), KJ/(kg K)	
liquido (25°C)	2.16
gas (25°C)	1.42
Densità a 20°C, kg/L	0.8412
Proprietà chimiche	
Punto di infiammabilità, vaso aperto, °C	-18
vaso chiuso, °C	-26
Limiti di infiammabilità in aria, vol %	
superiore	31
inferiore	2.8
Temperatura di autoaccensione in aria, °C	234
Calore di combustione, 25°C, kJ/kg	-27.589

Tabella 3.1: Proprietà chimico-fisiche dell'acroleina (basata su Etzkorn 2009).

3.1.1 Tossicologia

L'acroleina è fortemente irritante per la pelle e le mucose, di fatti i suoi vapori provocano estese irritazioni oculari e nasali. Il contatto diretto con il liquido provoca severe ustioni e la sua tossicità si manifesta anche per semplice inalazione. I dati di tossicità acuta sono riportati nella Tabella 3.2:

LD ₅₀ (ratti, orale)	< 11 a 46 mg/kg
LD ₅₀ (conigli, pelle, acroleina pura)	562 mg/kg
LD ₅₀ (conigli, pelle, 20% soluzione acquosa)	335 mg/kg
LC ₅₀ (ratti, inalazione, 4 h)	0.02 mg/L

Tabella 3.2: tossicità acroleina (Arntz *et al.* 2012).

Perfino soluzioni molto diluite di acroleina risultano fortemente irritanti. Dopo l'assorbimento nel tratto gastrointestinale, la via principale della biotrasformazione è la coniugazione con il glutatione e successiva ossidazione o riduzione del gruppo aldeidico. Studi condotti sull'inalazione in diverse specie hanno riscontrato tra i primi effetti irritazione, infiammazione e cambiamenti iper/metaplastici nel tratto respiratorio. Successivamente, l'esposizione ad alte concentrazioni di acroleina può provocare infiammazioni supplementari a fegato e reni. Dopo un'esposizione continua dei ratti per 61 giorni (24 h/giorno, 7 giorni alla settimana), il NOAEL (Non Observed Adverse Effect) risulta di 0.15 mg/m³. Un'esposizione di 13 settimane (6 h/giorno, 5 giorni per settimana), porta ad un NOAEL di 0.9 mg/m³ per criceti e conigli, mentre un'esposizione da 8 a 13 settimane alla medesima concentrazione provoca lievi danni alla mucosa nasale e all'epitelio polmonare in alcune tipi di ratto. La somministrazione orale cronica di acroleina ad alto dosaggio in ratti, topi e cani ha provocato una diminuzione del peso corporeo, un aumento della mortalità e variazione dei parametri chimico-clinici. Il NOAEL per ratti e cani è 0.5 mg/kg e per topi è 2 mg/kg.

Nei test in vitro è stato rilevato che l'acroleina reagisce con gli acidi nucleici, inibendo la sintesi. Sulla base dell'elevata reattività dell'acroleina e della citotossicità, ci sono difficoltà nel testare il potenziale genotossico. Gli studi disponibili dimostrano come la genotossicità si verifichi prevalentemente ad alte concentrazioni in sistemi in vitro, mentre non sono state riscontrate proprietà mutagene in studi su mammiferi.

Essa non risulta cancerogena dopo somministrazione orale nei topi e anche dopo esposizione per inalazione per 52/81 settimane in criceti. Per tale motivo viene collocata dalla IARC

(International Agency for Research on Cancer) nel gruppo 3: classificazione impossibile riguardo all'azione cancerogena per l'uomo. Inoltre non risulta avere effetti negativi sulla riproduzione sessuale, sia dopo esposizione orale che inalazione (su ratti).

Da esperimenti condotti su esseri umani, esposti ai vapori di acroleina per 5 minuti, è stata osservata una maggiore frequenza di chiusura delle palpebre a 0.69 mg/m^3 , con diminuzione della frequenza respiratoria a 1.4 mg/m^3 . La soglia di odore è segnalata essere tra 0.05 e 0.8 mg/m^3 . A 0.23 mg/m^3 il 50% dei partecipanti al test sono stati in grado di rilevare l'odore, così la soglia di odore sembra essere vicino alla soglia di irritazione oculare.

Per gli organismi acquatici e microrganismi l'acroleina presenta una tossicità medio-alta, tuttavia questa non sembra aumentare considerevolmente con il tempo di esposizione.

Studi di tossicità acuta su specie di diversi livelli trofici (pesci, alghe, anfibi, microrganismi) hanno riscontrato valori di LC_{50} (*lethal concentration*) ed EC_{50} (*effective concentration*) nel range 0.007-2.5 mg/L. Inoltre, sulla base del basso coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua ($\log P_{ow} = -1.2 - 1.02$) e la sua elevata reattività, non ci si aspetta il bioaccumulo di acroleina.

3.1.2 Manipolazione, stoccaggio e trasporto

Come detto in precedenza, l'acroleina è classificata come un liquido molto tossico e infiammabile, vaporizza molto facilmente ed i vapori possono rapidamente infiammarsi in aria avendo un punto di infiammabilità estremamente basso (-26°C); pertanto risulta necessario impiegare degli agenti inibitori: agenti schiumogeni, polveri non alcaline, acqua nebulizzata ed anidride carbonica. Inoltre, l'elevata tossicità e volatilità obbligano all'utilizzo di respiratori in caso di incendio. Un altro problema è la facile polimerizzazione (catalizzata dalla luce, dall'aria, dal calore e da perossidi); per tale motivo risulta necessario trasportare l'acroleina al buio ed in atmosfera inerte (azoto), mantenendo la temperatura al di sotto dei 20°C . Nonostante essa venga stabilizzata mediante l'aggiunta di piccole percentuali di idrochinone (0.1-0.2 %), si consiglia un suo utilizzo non oltre i tre mesi dalla data di produzione. Inoltre, anche la presenza di piccole tracce di contaminanti può accelerare la polimerizzazione (in questo caso ionica); perciò è necessario pulire accuratamente le attrezzature adibite alla movimentazione, poiché gli inibitori utilizzati comunemente, come l'idrochinone, sono assolutamente inefficaci nel prevenire questo tipo di polimerizzazione. Tuttavia a seconda della quantità dei contaminanti ionici, l'aumento di temperatura può essere abbastanza lento e si ha la possibilità di intervenire con l'aggiunta di soluzioni tampone di emergenza (84% di acido acetico, 8% di idrochinone e 8% di acetato di sodio anidro). È da evitare invece l'aggiunta di acqua (Arntz et al. 2012).

3.2 Produzione ed impiego

3.2.1 Aspetti economici

La produzione mondiale di acroleina per l'anno è stata stimata attorno alle 350 mila t/a. In Tabella 3.3 vengono riportati i maggiori produttori.

Adisseo (Francia, Cina)
Arkema (Francia, USA)
Degussa (Germania, USA)
Dow Chemical Company (USA)
Daicel (Giappone)
Volzhskiy Orgsynthese (Russia)
Baker Performance Chemicals (USA)

Tabella 3.3: Maggiori produttori di acroleina (Etzkorn 2009).

L'intera produzione di *Adisseo* si basa sull'acroleina come intermedio non isolato per la sintesi della metionina. Mentre la *Dow Chemical Company* (USA) è il principale produttore di derivati di acroleina. Tra quelli citati in Tabella 3.3, l'unico produttore di acroleina per uso diretto risulta essere la *Baker Performance Chemicals* (USA).

3.2.2 Usi

A causa della sua elevata tossicità, l'acroleina viene sintetizzata e trasformata direttamente nei siti di produzione, riducendo così i rischi legati alla sua eventuale esportazione/importazione. Tuttavia, nonostante la sua elevata pericolosità, l'importanza di tale sostanza a livello industriale risulta maggiormente evidente se si considerano i principali campi di impiego:

1. Tra i principali impieghi spicca la sintesi di acido acrilico per ossidazione diretta. In questo caso l'acroleina non è isolata dal flusso di produzione. Nel 2007 la domanda mondiale di acido acrilico è stata di $3.4 \cdot 10^6$ t/a. Circa 0.75 kg di acroleina sono necessari per la produzione 1 kg di acido acrilico. Quest'ultimo è un prezioso prodotto della chimica di base e ha un mercato lucrativo, è classificato di fatti tra i prodotti con il più alto tasso di crescita di domanda globale annua (4% , *Liu et al. 2012*). Circa l'80% dell'acroleina grezza viene impiegata nella fabbricazione di acido acrilico, il quale a sua volta viene principalmente utilizzato come intermedio nella produzione di acrilati (*Ohara et al. 2012*), come ad esempio poliacrilato di sodio (Figura 3.2).

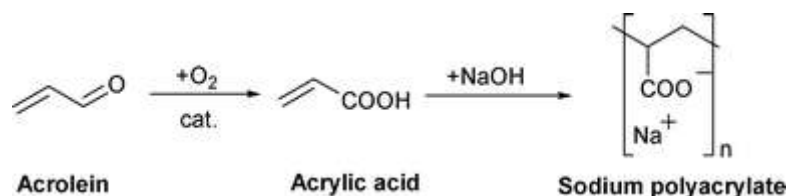


Figura 3.2: Sintesi industriale del poliacrilato di sodio (*Katryniok et al. 2009*).

Questo polimero è classificato come un superassorbente e trova usi in prodotti per l'igiene personale (ad esempio pannolini per neonati). Nel 2010, il mercato mondiale del poliacrilato di sodio ha raggiunto le 1.9 milioni di tonnellate (*Katryniok et al. 2009*).

2. Sintesi di metionina, un amminoacido contenente zolfo richiesto per l'alimentazione animale, ma difficile da reperire da fonti naturali. Il processo di produzione di metionina (Figura 3.3) impiega essenzialmente acroleina raffinata.

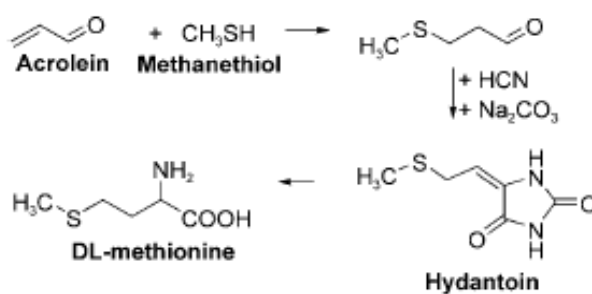


Figura 3.3: Sintesi industriale di metionina (*Katryniok et al. 2009*).

Dal 1977 la produzione di metionina è in continua crescita ed attualmente il più grande impianto produttivo è situato in Belgio (capacità annua di 120 mila tonnellate). La domanda globale di tale amminoacido è di circa 450-500 mila tonnellate l'anno, con un tasso di crescita annuale di oltre il 5% (*Liu et al. 2012*).

3. Il restante quantitativo di acroleina ha impieghi nella sintesi di una grande varietà di prodotti, tra cui: glutaraldeide, 1,2,6-esantriolo, crinolina, pentaeritriolo, resine epossidiche e poliuretaniche, derivati del petrolio e prodotti chimici per il trattamento delle acque (Figura 3.4).

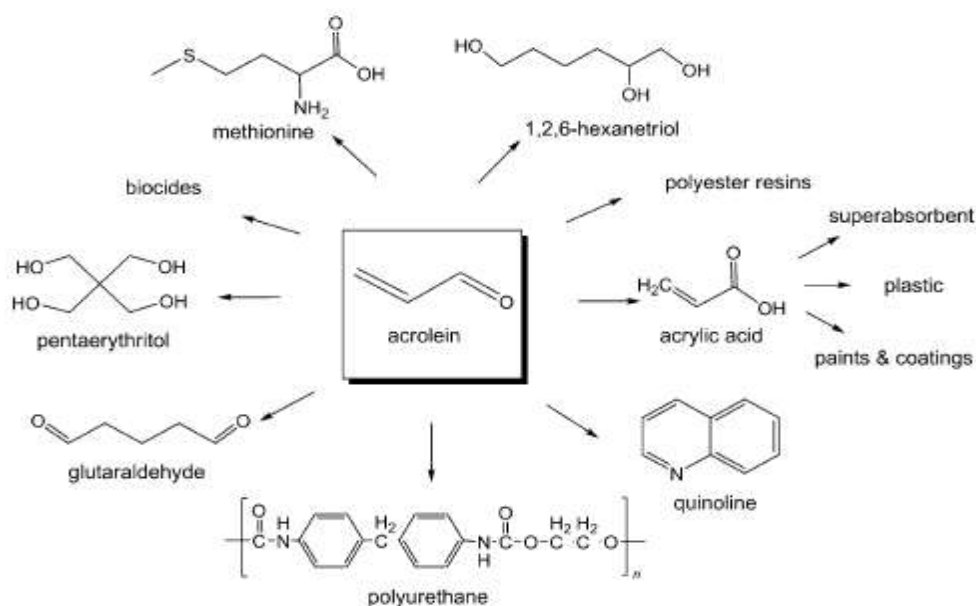


Figura 3.4: Derivati dell'acroleina (Liu et al. 2012).

Inoltre, grazie alla sua attività antimicrobica, può essere utilizzata direttamente come agente per il controllo della crescita di microbi nelle linee di alimentazione di processo, evitando in tal modo l'intasamento e la corrosione (Etzkorn 2009), o come un efficace biocida acquatico per controllare la crescita di materiale sia microbico che algale (Katryniok et al. 2009).

3.2.3 Produzione

L'acroleina può essere prodotta attraverso diverse vie di sintesi (Figura 3.5).

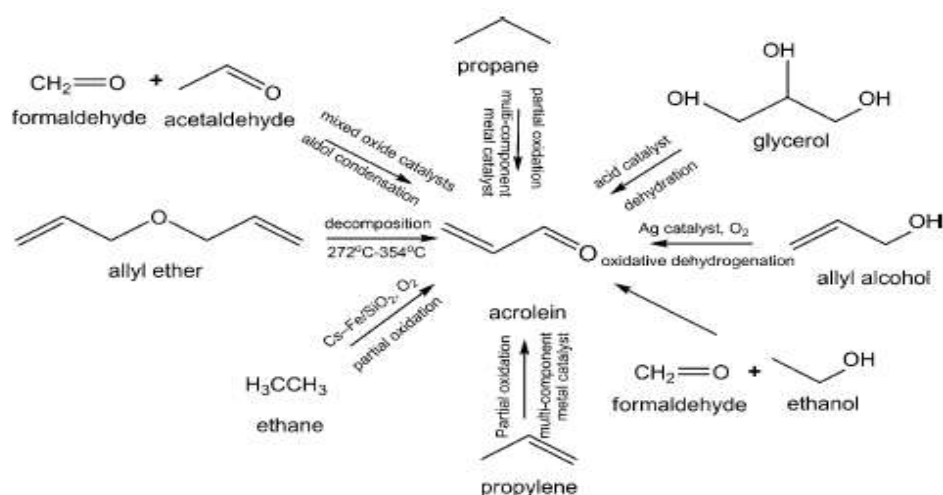


Figura 3.5: Metodi di sintesi dell'acroleina (Liu et al. 2012).

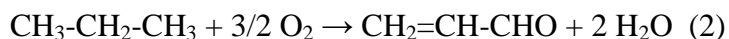
Il primo processo sviluppato industrialmente fu commercializzato dalla compagnia tedesca Degusta nel 1942 e si basava sulla condensazione aldolica di acetaldeide e formaldeide (1),

catalizzata da silicato di sodio supportato su silice, a 300-320 °C (*Szmant 1989; Liu et al. 2012*).



Questa rimase la via di sintesi utilizzata fino agli anni '50, quando, a causa della incompleta conversione e della difficile separazione di reagenti e del prodotto, venne sostituita dall'ossidazione parziale del propilene, in quegli anni diventato disponibile a basso costo.

In parallelo alla sintesi da propilene, venne sviluppata quella da propano, attraverso un'ossidazione parziale anch'essa catalizzata da metalli multicomponenti (2).



Tuttavia risulta difficile il controllo della selettività e della resa, perciò questa alternativa non ha ancora raggiunto un livello industriale competitivo. Molte altre vie sintetiche basate su derivati da petrolio sono state sviluppate, tuttavia presentano dei significativi inconvenienti per l'applicazione su ampia scala, tra cui la ridotta disponibilità e l'elevato costo dei reagenti, l'alto consumo energetico e la scarsa selettività.

In alternativa l'acroleina può essere prodotta anche attraverso processi biologici. Già nel 1900 ne venne rilevata la formazione durante la fermentazione alcolica di grano con certi ceppi batterici (*Day et al. 1954*). In questo caso però, l'acroleina era un composto indesiderato e l'obiettivo degli studi associati a questi processi era quello di ridurne al minimo il quantitativo o prevenirne la formazione. Solo recentemente si è iniziata a valutare la possibilità di utilizzare questa alternativa, tuttavia i metodi biologici non permettono produzioni su scala industriale. Fu, invece, la comparsa casuale di acroleina durante la distillazione della glicerina a segnare una svolta nella sua produzione, aprendo le porte al successivo processo di disidratazione del glicerolo (*Liu et al. 2012*).

3.3 Via di sintesi classica

Dalla metà degli anni '50 il metodo primario di produzione di acroleina è l'ossidazione parziale di propilene in fase gassosa (3).



I principali sottoprodotti della reazione sono acido acrilico e CO_x , oltre ad altri minoritari quali acetaldeide, acido acetico, formaldeide e poliacroleina (Arntz *et al.* 2012).

Nel 1958, la Shell avviò il primo impianto pilota basato su questo processo, tuttavia i primi catalizzatori a base di rame non permettevano di ottenere elevate rese di prodotto (~15%), comportando un significativo riciclo di propilene non reagito (Cole *et al.* 1952). Più tardi, la SOHIO (Standard Oil of Ohio) sviluppò un catalizzatore a base di bismuto molibdato, il quale permise di incrementare le rese di processo e la conversione di propilene (> 90%), parallelamente ad un abbassamento di pressione (Callahan *et al.* 1960).

Di seguito, in Figura 3.6, viene riportato schematicamente il meccanismo di formazione dell'acroleina.

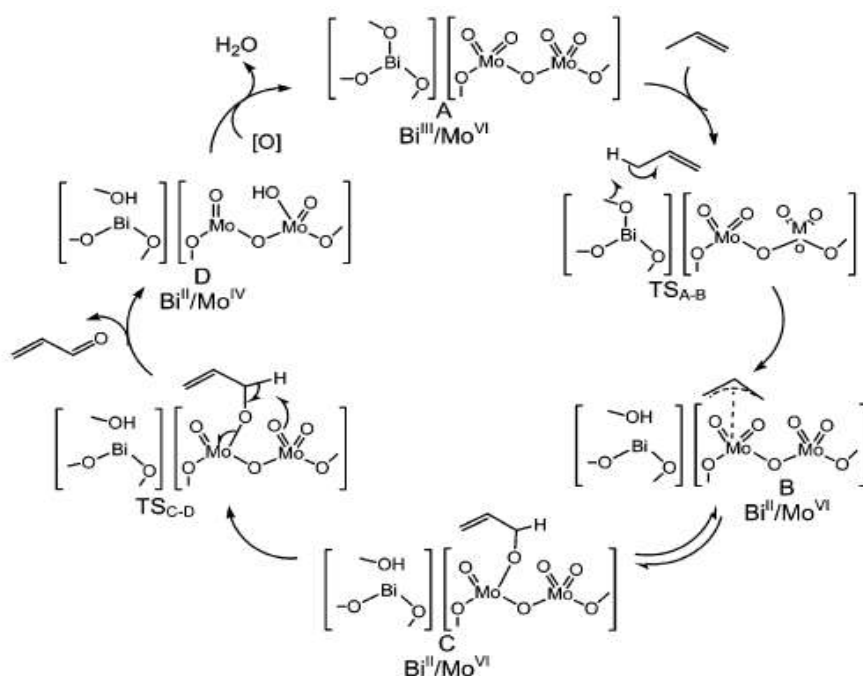


Figura 3.6: Meccanismo di ossidazione del propilene con catalizzatore bismuto molibdato (Pudar *et al.* 2007).

Lo stadio iniziale della reazione è l'ossidazione allillica, in cui l'estrazione di un atomo di idrogeno in posizione allillica dà luogo ad un complesso col metallo di transizione. Una seconda estrazione di idrogeno ha luogo da questo intermedio, seguita dall'inserzione di un ossigeno con formazione di un legame C-O (Etzkorn 2009). Solo l'ossigeno nucleofilo, reticolato dal catalizzatore, reagisce selettivamente per formare acroleina, mentre l'ossigeno alimentato (radicale/molecola) viene adsorbito per favorire il ripristino del sistema catalitico (Pudar *et al.* 2007).

Per bilanciare le proprietà redox del catalizzatore e migliorarne le prestazioni, sono stati aggiunti altri ossidi metallici, quali Fe, Co, Ni, P, Sb, W, o K. Tali catalizzatori vengono di fatti definiti “sistemi multicomponenti” ed è solo grazie a questa composizione che è possibile ottenere elevati valori di selettività e resa. Alcuni esempi, estrapolati dai brevetti di compagnie chimiche note come BASF, Nippon Shokubai, Nippon Kayaku, Sabic e Mitsubishi, vengono riportati in Tabella 3.4.

Catalyst	T [°C]	X(PE) [%]	Y(AC) [%]	Y(ACA) [%]	Company
$\text{Mo}_{12}\text{Fe}_3\text{Bi}_{0.75}\text{Co}_8\text{O}_x + \text{Sb, K}$	350	87	84.5	1.4	-
$\text{Mo}_{12}\text{Fe}_2\text{Bi}_{1.5}\text{Co}_{4.4}\text{K}_{0.06}\text{O}_x$	320	99	89.6	1.6	LG Chem.
$\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{2.4}\text{Bi}_{1.08}\text{Co}_{9.6}\text{Al}_{1.48}\text{V}_{0.056}\text{Ag}_{0.1764}\text{Pd}_{0.0019}\text{K}_{0.064}\text{O}_x$	342	97	95.6	-	Sabic
$\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{2.94}\text{Bi}_{0.8}\text{Co}_7\text{Si}_{1.52}\text{K}_{0.08}\text{O}_x$	318	95	87.1	4.1	BASF
$\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{1.3}\text{Bi}_{1.3}\text{Co}_6\text{Ni}_{2.0}\text{Si}_{2.0}\text{K}_{0.08}\text{O}_x$	310	98.2	92.4*	-	Nippon Shokubai
$\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{1.8}\text{Bi}_{1.7}\text{Ni}_{2.8}\text{Co}_{5.2}\text{K}_{0.1}\text{O}_x$	346	97	84.8	7.4	Nippon Kayaku
$\text{Mo}_{12}\text{Fe}_{0.6}\text{Bi}_{1.0}\text{Co}_{3.3}\text{Ni}_{3.3}\text{B}_{0.2}\text{K}_{0.1}\text{Na}_{0.1}\text{Si}_{24}\text{O}_x$	315	98.5	90.1	4.2	Mitsubishi

* sum AC+ACA

Tabella 3.4: Catalizzatori industriali per l'ossidazione selettiva di propilene ad acroleina (Arntz *et al.* 2012).

Tuttavia, i rendimenti non dipendono soltanto dalla composizione chimica del catalizzatore, ma anche dalle loro proprietà fisiche, come forma, porosità, distribuzione dei pori, superficie specifica, nonché dalle condizioni di reazione e dal tipo di reattore.

Il tempo di vita del catalizzatore, in genere, è intorno ai 10 anni, dopodiché deve essere sostituito per sfavorire delle cadute di pressione all'interno del reattore ed evitare una diminuzione nella resa di processo.

3.3.1 Processo di produzione

Attualmente il processo commerciale per la sintesi di acroleina, catalizzato da bismuto molibdati, raggiunge una resa massima compresa tra l'83 e il 90%, con conversioni di propilene prossime al 98% e rese di acido acrilico comprese tra il 5-10%. Le temperature di processo vanno dai 300 ai 400°C, con una pressione in ingresso pari a 150-250 kPa e tempi di contatto in genere molto ridotti (1.5-3.5 sec). L'ossidazione parziale di propilene ad acroleina è fortemente esotermica, comportando uno sviluppo di calore di reazione pari a 341 kJ/mol; tuttavia l'esotermicità complessiva cresce a 418 kJ/mol se si considerano tutte le altre reazioni che prendono parte al processo (Etzkorn 2009).

Di seguito, in Figura 3.7, è riportato il *flow sheet* dell'impianto di produzione di acroleina da propilene.

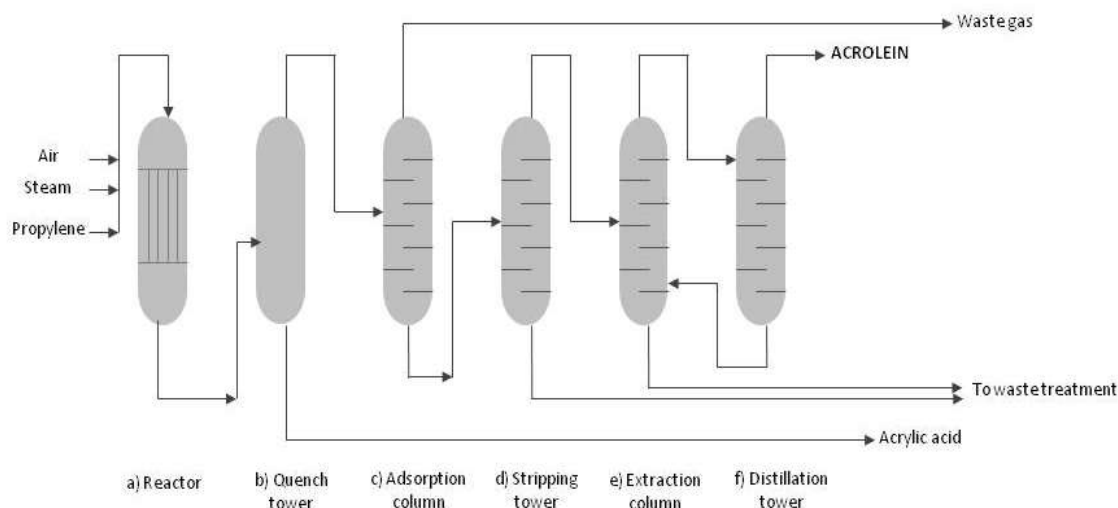


Figura 3.7: Produzione di acroleina da propilene: a) reattore di ossidazione; b) colonna di raffreddamento; c) colonna di assorbimento; d) colonna di strippaggio; e) estrazione; f) distillazione (basata su *Liu et al. 2012*).

Come si può notare dallo schema, il propilene in alimentazione all'impianto viene miscelato con aria e vapore, in un rapporto molare di circa 1:8:3.5. La miscela di gas in ingresso è quindi alimentata ad un reattore multitubolare a letto fisso (a), all'uscita del quale viene parzialmente raffreddata per rimuovere l'acido acrilico formatosi come sottoprodotto e le tracce di acido acetico (b). Successivamente, la miscela gassosa (inclusi i prodotti, i reagenti residui ed il gas inerte) viene inviata ad una colonna di assorbimento (c) in cui i gas incondensabili (propilene non reagito, ossigeno, azoto e CO_x) vengono rimossi come off-gas ed il flusso di liquido diluito contenente l'acroleina viene inviato alla colonna di strippaggio (d). In quest'ultima la maggior parte di acqua è condensata e raccolta nella parte bassa della colonna, mentre l'acroleina grezza è mandata alle due fasi successive di estrazione (e) e distillazione (f) al fine di rimuovere le impurezze organiche più leggere (*Liu et al. 2012*). L'acroleina così ottenuta ha un grado di purezza superiore al 95% (*Arntz et al. 2012*).

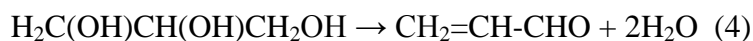
La lista dei componenti e delle maggiori operazioni sopra citate, con le relative alimentazioni, viene riportata in Tabella 3.5:

<i>pretrattamento</i>	riscaldamento propilene ed aria
<i>PBR</i>	reattore multi tubolare impaccato con metalli multi-componenti, operante a $\approx 320^\circ\text{C}$, reazione fortemente esotermica, 150-250kPa
<i>1^a colonna</i>	rimozione dei composti alto-bollenti, principalmente acido acrilico ed acido acetico
<i>2^a colonna</i>	alimentazione: propilene, COx, vapore, acroleina, acetaldeide, propionaldeide. Si ottiene una soluzione diluita di acroleina priva di gas incondensabili
<i>3^a colonna</i>	alimentazione: acroleina, acqua, acetaldeide, propionaldeide. Distillato: acroleina grezza
<i>4^a colonna</i>	alimentazione: acroleina, acetaldeide, propionaldeide. Distillato: acroleina con meno impurezze
<i>5^a colonna</i>	acroleina raffinata. Aggiunta stabilizzante

Tabella 3.5: Elenco operazioni di separazione per la produzione di acroleina da propilene (*Liu et al. 2012*).

3.4 Vie di sintesi alternative

Il problema della non sostenibilità delle materie prime ricavate da petrolio, ha portato gli scienziati alla ricerca di vie di sintesi alternative per la produzione di acroleina partendo da fonti rinnovabili. A tale scopo, numerosi studi sono stati eseguiti sulla disidratazione di glicerolo per ottenere acroleina (4).



La reazione è endotermica, acido-catalizzata e procede attraverso il meccanismo mostrato in Figura 3.8.

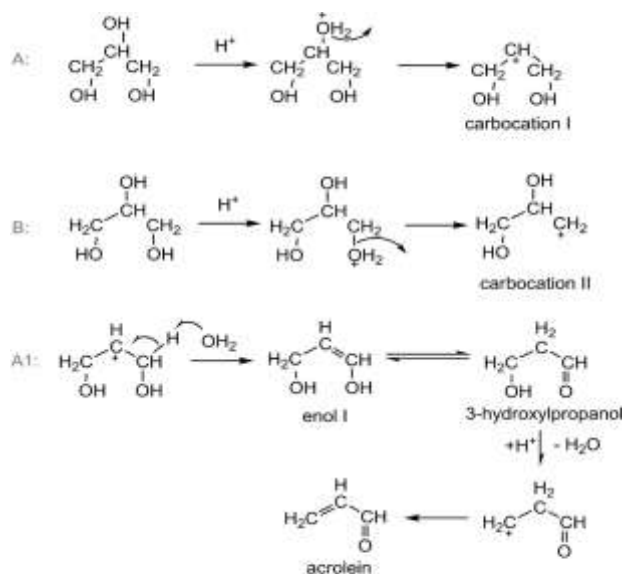


Figura 3.8: Meccanismo di disidratazione del glicerolo (*Liu et al. 2012*).

L'aggiunta del catalizzatore acido avvia la formazione dei carbocationi (I e II), come mostrato in Figura 3.8A e 3.8B. La superficie dei pori e l'acidità del catalizzatore possono avere una certa influenza sul rapporto dei due carbocationi. Il carbocatione II è termodinamicamente più stabile rispetto al I e la sua velocità di formazione è maggiore. Questo subisce la perdita di un protone per formare come intermedio un enolo, il quale per successive tautomerizzazioni produce il 3-idrossipropanale. Quest'ultimo, per disidratazione, porta alla formazione di acroleina (Figura 3.8A₁).

La corretta scelta del catalizzatore acido può migliorare notevolmente la conversione del glicerolo e la selettività dell'acroleina. Tra i possibili catalizzatori, gli eteropoliacidi (HPAs) vengono ampiamente utilizzati per questa sintesi, grazie al loro definito grado di acidità e alla loro economicità. I più comuni HPAs disponibili in commercio sono H₃PW₁₂O₄₀ (indicato come HPW), H₄PW₁₁VO₄₀, H₄SiW₁₂O₄₀ (indicato come HSiW), H₃PMo₁₂ e H₄SiMo₁₂O₄₀ (Martin *et al.* 2012). Tuttavia questi catalizzatori sono solubili in acqua ed il loro utilizzo in una reazione contenente grandi quantità di sostanze polari, ne provocherebbe la sostanziale perdita durante il corso della reazione. Nonostante l'elevata acidità, gli HPAs di solito hanno basse aree superficiali e vengono pertanto utilizzati materiali di supporto per migliorarne la reattività. Molti studi sono stati eseguiti su catalizzatori eteropoliacidi e diversi materiali di supporto; alcuni esempi vengono riportati in Tabella 3.6.

Catalysts	Particle sizes [μm]	Surface area [m ² g ⁻¹]	Glycerol conversion [%]	Acrolein selectivity [mol %]	Feed (gas) [mL min ⁻¹]	Glycerol concentration ^[a] [wt %]	feed information ^[d] [h ⁻¹]	T [°C]	TOS ^[e] [h]	Ref.
Nb ₂ O ₅ ^[a]	N.A. ^[a]	99	88	51	30 (N ₂)	36.20	80	315	9–10	[82]
ZSM5 (Si/Al = 100)	40–120	70	100	62.1	N.A. ^[a]	20	335 ^[d]	350	9–10	[78]
15% H ₃ PO ₄ /SiO ₂ ^[a]	75–650	N.A. ^[a]	69.9	48.2	30 (He)	10	0.587 ^[a]	325	5	[71]
15% H ₃ BO ₃ /SiO ₂ ^[a]	75–650	N.A. ^[a]	1.5	27.3	30 (He)	10	0.587 ^[a]	325	5	[71]
30% H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	75–650	N.A. ^[a]	99.7	65.1	30 (He)	10	0.587 ^[a]	325	5	[71]
30% H ₃ SiW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	N.A. ^[a]	N.A. ^[a]	98.3	86.2	30 (He)	10	0.587 ^[a]	275	5	[71]
30% H ₃ MoW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	N.A. ^[a]	N.A. ^[a]	98.4	33.4	30 (He)	10	0.587 ^[a]	275	5	[71]
H ₃ SiW ₁₂ O ₄₀	N.A. ^[a]	< 5	26.7	59	30 (He)	10	0.587 ^[a]	275	5	[71]
15.43% WO ₃ /ZrO ₂	500–1000	59	88	72.1	2.5 (O ₂)	20	330	280	8	[61]
20%HPM o/A5	315–500	N.A. ^[a]	97.3	45	30 (He)	10	0.574 ^[a]	275	several	[98]
20%HPW/A5	315–500	N.A. ^[a]	99.2	51.7	30 (He)	10	0.574 ^[a]	275	several	[98]
20%H5W/A5	315–500	N.A. ^[a]	98.4	63.6	30 (He)	10	0.574 ^[a]	275	several	[98]
20%H5W/AS4	315–500	N.A. ^[a]	100	75	30 (He)	10	0.574 ^[a]	275	several	[98]
20%H5W/AS12	315–500	N.A. ^[a]	91	71	30 (He)	10	0.574 ^[a]	275	several	[98]
30% H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂ ^[a]	350–840 ^[a]	141	25	59	31 (N ₂)	36.20	400	315	9–10	[101]
30% H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂ ^[a]	350–840 ^[a]	162	20	54	32 (N ₂)	36.20	400	315	9–10	[101]
15% H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /ZrO ₂ ^[a]	350–840 ^[a]	133	76	71	33 (N ₂)	36.20	400	315	9–10	[101]
10% H ₃ SiW ₁₂ O ₄₀ /AC	350–840 ^[a]	N.A. ^[a]	92.6	75.1	20 (He)	10	– ^[a]	330	5	[95]
Nd ₄ (P ₂ O ₇) ₃ ^[a]	N.A. ^[a]	N.A. ^[a]	96.4	82.7	30 (N ₂)	36.2	227	320	7–8	[102]
FePO ₄ (A)	125–200	43.6	100.0	78.4	9.6 (N ₂)	40	600	280	5	[102]
FePO ₄ (AH)	125–200	2.6	97.7	81.5	9.6 (N ₂)	40	600	280	5	[102]
FePO ₄ (P)	125–200	7.8	100.0	85.3	9.6 (N ₂)	40	600	280	5	[102]
FePO ₄ (H)	125–200	8.7	100.0	92.1	9.6 (N ₂)	40	600	280	5	[102]
HZSM-5 ^[a]	20–60	N.A. ^[a]	100.0	60	30 (N ₂)	35 or 50	155	320	9–10	[103]
HZSM-5 ^[a]	20–60	N.A. ^[a]	98	63	30 (N ₂)	35 or 50	465	320	9–10	[103]
HZSM-5 ^[a]	20–60	N.A. ^[a]	83	65	30 (N ₂)	35 or 50	719	320	9–10	[103]
HZSM-5 ^[a]	20–60	N.A. ^[a]	57	67	30 (N ₂)	35 or 50	1438	320	9–10	[103]
CsPW	45–180	130	100 (41)	98 (94)	15 (N ₂)	10	227	275	1 (5)	[100]
Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	45–181	70	91 (21)	97 (94)	15 (N ₂)	10	227	275	1 (5)	[100]
0.5%Pd/CsPW	45–182	84	97 (79)	83 (96)	15 (H ₂)	10	227	275	1 (5)	[100]
0.5%Ru/C + CsPW (1:10)	45–183	117	95 (50)	94 (92)	15 (H ₂)	10	227	275	1 (5)	[100]
20%HPW/SiO ₂	45–184	205	100 (60)	97 (95)	15 (N ₂)	10	227	275	1 (5)	[100]
2%Pd/20%HPW/SiO ₂	45–185	200	100 (72)	85 (94)	15 (H ₂)	10	227	275	1 (5)	[100]
VOPO ₄ ^[a]	N.A. ^[a]	10	100	64	18 (N ₂ /O ₂)	20	227	300	10	[104]
SAPO-11	N.A. ^[a]	89	88 (65)	62 (55)	50 (He)	5	43 (90)	280	after 1	[105]
SAPO-34	N.A. ^[a]	359	59 (42)	72 (65)	50 (He)	105	44 (90)	280	after 1	[105]
La ₄ (P ₂ O ₇) ₃	N.A. ^[a]	N.A. ^[a]	76.2	78.5	30 (N ₂)	36.2	227	320	7–8	[85]
Ce ₄ (P ₂ O ₇) ₃	N.A. ^[a]	N.A. ^[a]	44.8	42.9	30 (N ₂)	36.2	227	320	7–8	[85]
Nd ₄ (P ₂ O ₇) ₃	N.A. ^[a]	N.A. ^[a]	87.2	79.9	30 (N ₂)	36.2	227	320	7–8	[85]
Sm ₄ (P ₂ O ₇) ₃	N.A. ^[a]	N.A. ^[a]	89.7	77.8	30 (N ₂)	36.2	227	320	7–8	[85]
Eu ₄ (P ₂ O ₇) ₃	N.A. ^[a]	N.A. ^[a]	83.1	78.5	30 (N ₂)	36.2	227	320	7–8	[85]
Gd ₄ (P ₂ O ₇) ₃	N.A. ^[a]	N.A. ^[a]	88.2	78.9	30 (N ₂)	36.2	227	320	7–8	[85]
Tb ₄ (P ₂ O ₇) ₃	N.A. ^[a]	N.A. ^[a]	87.6	78.8	30 (N ₂)	36.2	227	320	7–8	[85]
Ho ₄ (P ₂ O ₇) ₃	N.A. ^[a]	N.A. ^[a]	84.4	77.2	30 (N ₂)	36.2	227	320	7–8	[85]
Er ₄ (P ₂ O ₇) ₃	N.A. ^[a]	N.A. ^[a]	86.7	79.7	30 (N ₂)	36.2	227	320	7–8	[85]
Tm ₄ (P ₂ O ₇) ₃	N.A. ^[a]	N.A. ^[a]	87	77.8	30 (N ₂)	36.2	227	320	7–8	[85]
Yb ₄ (P ₂ O ₇) ₃	N.A. ^[a]	N.A. ^[a]	48.4	63.7	30 (N ₂)	36.2	227	320	7–8	[85]
Lu ₄ (P ₂ O ₇) ₃	N.A. ^[a]	N.A. ^[a]	58.5	64.4	30 (N ₂)	36.2	227	320	7–8	[85]
20% H ₃ SiW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	1–3	300	94.4	88.0	60 (Ar)	20	84.4	275		[106]
20% H ₃ SiW ₁₂ O ₄₀ /Al ₂ O ₃ ^[a]	1.2–2.4	140	98.7	84.7	60 (Ar)	20	84.4	275	7.5	[106]

[a] Time-on-stream. [b] The concentration of glycerol solution = $W_{glycerol}(g)/(W_{glycerol}+W_{water})(g)$. [c] The reported data are gas-hourly-space-velocity unless otherwise specified. [d] Calcined @400 °C. [e] Not available. [f] Weight hourly space velocity. [g] 6 nm. [h] Calcined@350 °C. [i] Corresponds to 20–40 mesh. [j] Calcined@650 °C. [k] Unspecified. [l] pH 6, calcined@500 °C. [m] Nanocrystalline. [n] Calcined@800 °C. [o] Together with a non-thermal plasma application.

Tabella 3.6: Catalizzatori per la disidratazione in fase gas del glicerolo (Liu et al.2012).

3.4.1 Processo di produzione

Il *flow sheet* dell'impianto di produzione di acroleina da glicerolo è riportato in Figura 3.9.

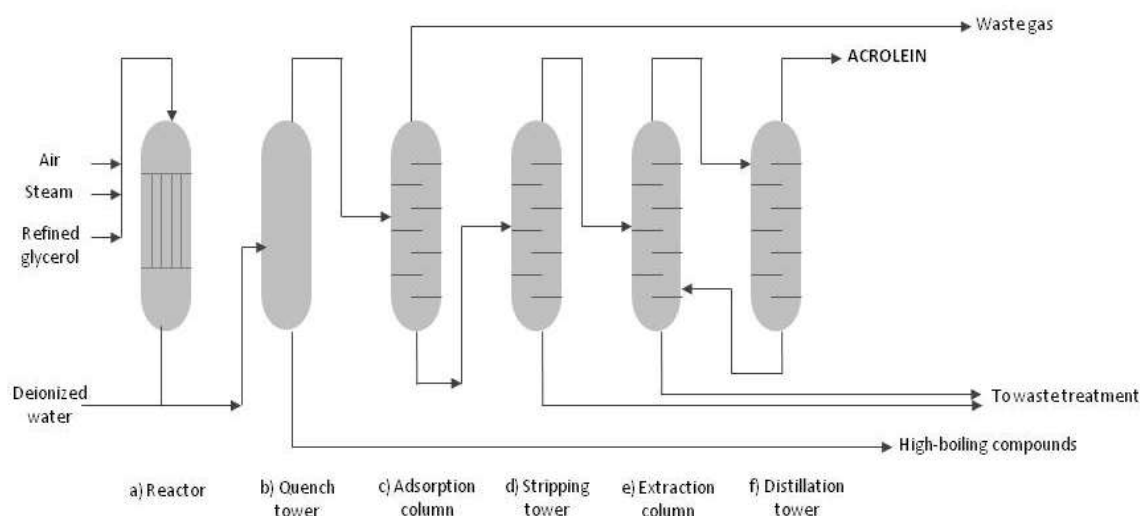


Figura 3.9: Produzione di acroleina da glicerolo: a) reattore di ossidazione; b) colonna di raffreddamento; c) colonna di assorbimento; d) colonna di strippaggio; e) estrazione; f) distillazione (basata su *Liu et al.2012*).

Inizialmente il glicerolo viene riscaldato a circa 280 °C e poi alimentato in un tank agitato, assieme a vapore ad alta temperatura. La miscela glicerolo/vapore (~ 4.7 mol%) ed azoto generato in situ, viene inviata ad un reattore (a) multitubolare a letto impaccato (PBR o *Packed Bed Reactor*), che opera a circa 280 °C e pressione atmosferica (101 kPa).

Nel caso si utilizzasse glicerolo grezzo, è necessario effettuare una purificazione preliminare per eliminare eventuali solidi, sali, acidi grassi, colore ed odore. La miscela gassosa in uscita dal reattore comprende gas incondensabili (azoto e CO₂), vapore acqueo, acroleina, composti basso bollenti (acetaldeide e propionaldeide) e composti ad alto punto di ebollizione (acido acetico, acido acrilico, fenolo, glicerolo ecc.). Da questo punto in poi il processo è simile a quello che parte da propilene (paragrafo 3.3.1).

La miscela gassosa viene quindi lavata con una quantità limitata di acqua nella torre di raffreddamento (b), al fine di rimuovere i composti alto bollenti. Il mix di acroleina, composti a basso punto di ebollizione, vapore, CO_x e N₂ viene alimentato nella successiva colonna di assorbimento (c) dove vengono rimossi i gas incondensabili. La soluzione diluita di acroleina è mandata nella colonna di strippaggio (d) dove in uscita si ottiene acroleina grezza, che viene poi purificata nei due stadi successivi di estrazione (e) e distillazione (f). La lista dei

componenti e delle maggiori operazioni sopra citate, con le relative alimentazioni, viene riportata in Tabella 3.7:

<i>pretrattamento</i>	purificazione glicerolo grezzo
PBR	reattore multi tubolare impaccato con eteropoliacidi supportati su allumina, operante a $\approx 280^\circ\text{C}$, reazione endotermica, pressione atmosferica
1^a colonna	rimozione dei composti alto-bollenti, incluso acido acetico, acido acrilico, fenolo e glicerolo
2^a colonna	alimentazione: COx, vapore, acroleina, acetaldeide, propionaldeide, N ₂ . Si ottiene una soluzione diluita di acroleina priva di gas incondensabili
3^a colonna	alimentazione: acroleina, acqua, acetaldeide, propionaldeide. Distillato: acroleina grezza
4^a colonna	alimentazione: acroleina, acetaldeide, propionaldeide. Distillato: acroleina con meno impurezze
5^a colonna	acroleina raffinata. Aggiunta stabilizzante

Tabella 3.7: Elenco operazioni di separazione per la produzione di acroleina da glicerolo (*Liu et al. 2012*).

3.4.2 Sintesi del glicerolo

Il glicerolo è un materiale di eccezionale utilità in molte applicazioni. Comunemente chiamato glicerina, è il più semplice dei trioli. A temperatura ambiente è un liquido incolore piuttosto denso, viscoso e dolciastro, la presenza dei tre ossidrili lo rende miscibile con l'acqua. Viene utilizzato nella produzione di sciroppi, creme per uso farmaceutico e cosmetico, nonché come additivo alimentare. Inoltre è anche un reagente usato nella sintesi di composti organici più complessi (*Christoph et al. 2012*).

Alla fine del 1930, gli sforzi congiunti della multinazionale tedesca I.G Farben e della Shell oil Company americana, portarono allo sviluppo del processo di produzione di glicerolo da propilene. Le possibili vie di sintesi vengono riportate in Figura 3.10:

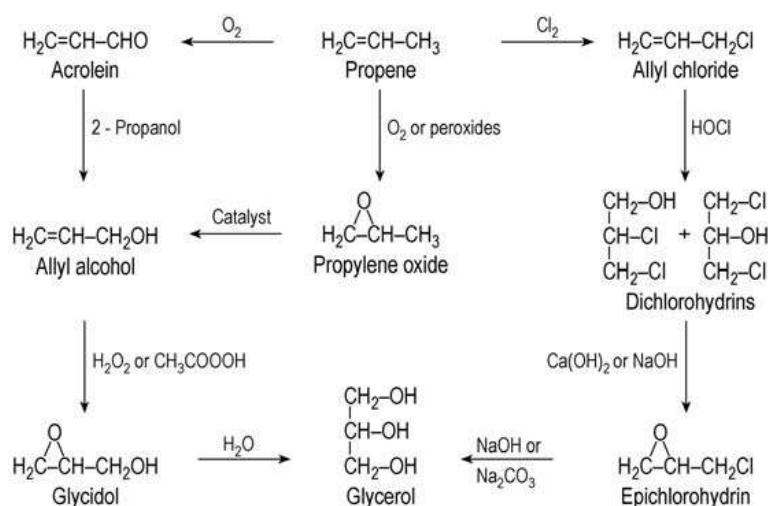


Figura 3.10: Vie di sintesi del glicerolo da propilene (Christoph et al. 2012).

Tuttavia il glicerolo viene comunemente ottenuto da materie prime rinnovabili, come sottoprodotto nelle reazioni di conversione dei grassi e degli oli ad acidi grassi o loro esteri metilici. Questo tipo di glicerolo è noto come glicerolo naturale o nativo, in contrasto con quello sintetico da propilene. Altri metodi di produzione, come ad esempio la fermentazione di zuccheri o l'idrogenazione di carboidrati non risultano avere ancora rilevanza industriale (Christoph et al. 2012).

3.4.2.1 Trans-esterificazione di oli

3.4.2.1.1 Processo produttivo

Come accennato in precedenza il glicerolo naturale può essere ottenuto dal processo di trans-esterificazione di oli vegetali per la produzione di biodiesel.

Negli ultimi anni il biodiesel ha attirato l'attenzione internazionale come combustibile alternativo, grazie alle basse emissioni di CO_x , particolato ed idrocarburi incombusti, ma soprattutto per la possibilità di sfruttare materie prime rinnovabili.

Gli esteri ottenuti come prodotto principale della reazione di trans-esterificazione, possono essere usati direttamente come biodiesel o dopo miscelazione con combustibili fossili (diesel). Infatti a tal proposito, l'Unione Europea ha previsto di aumentare progressivamente la proporzione di biodiesel nei combustibili commerciali (fino al 7% v/v nel diesel, UNI EN 14214:2004).

Per la sintesi di biodiesel vengono impiegati principalmente oli vegetali (colza, soia, palma) ed un alcol (di solito metanolo) utilizzato per scindere gli acidi grassi dal glicerolo. In realtà potrebbero essere utilizzati anche grassi animali in alternativa agli oli, ma l'elevato contenuto

di acidi grassi saturi e la loro forma solida a temperatura ambiente, ne limita l'impiego (Romero et al. 2011).

La reazione, illustrata in Figura 3.11, avviene in presenza di catalizzatori omogenei acidi o basici, ma risulta più veloce in presenza di questi ultimi (idrossidi di sodio o di potassio).

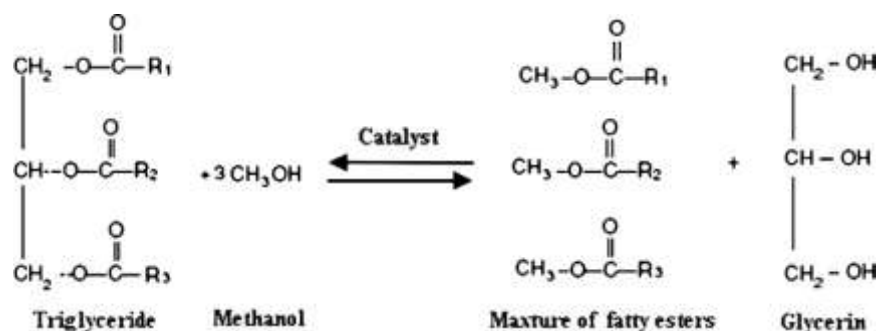


Figura 3.11: Trans-esterificazione di oli vegetali (Pagliaro & Rossi 2008).

Generalmente il processo produttivo può essere suddiviso in tre stadi concatenati ed all'equilibrio, nei quali 3 moli di metanolo reagiscono con gli oli (trigliceridi), in presenza del catalizzatore per formare esteri metilici e glicerolo. Nella prima fase una mole di metanolo scinde i trigliceridi in digliceridi e metil estere. Successivamente avviene la reazione tra il metanolo ed i digliceridi per dare monogliceridi (ed estere). Infine, nella terza fase, dalla reazione di questi ultimi con metanolo, si produce glicerolo. Gli esteri metilici liberati durante il processo vanno invece a costituire il biodiesel. Uno schema semplificato degli stadi che si susseguono durante la trans-esterificazione viene riportato in Figura 3.12.

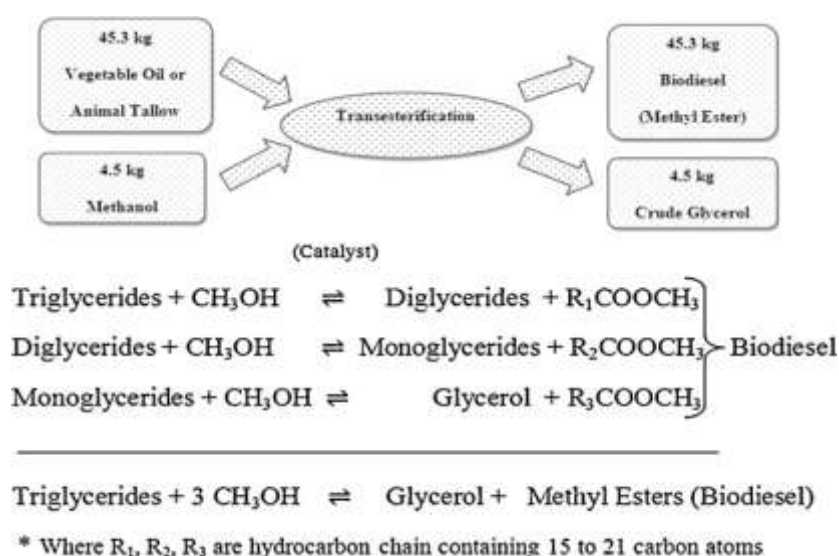


Figura 3.12: Processo a stadi della reazione di trans-esterificazione (Ayoub & Abdullah 2012).

Come si può notare dallo schema, il rapporto tra glicerolo e biodiesel è di 1:10; ciò significa che, ad esempio, per ogni 10 kg di biodiesel viene prodotto 1 kg di glicerolo (*Pagliaro & Rossi 2008*).

Come già accennato, il processo risulta reversibile nonostante la reazione inversa a quella considerata sia trascurabile vista l'immiscibilità del glicerolo con il biodiesel (sistema bifasico, *Romero et al. 2011*).

Gli impianti di produzione del biodiesel spesso utilizzano processi a flusso continuo in cui il reattore è generalmente un CSTR (Continuos Stirred Tank Rector) o un PFR (Plug Flow Reactor, *Behzadi & Farid 2007*), mentre solamente per piccole produzioni (<4 milioni L/a) vengono impiegati reattori BATCH (*Van Gerpen & Knothe 2005*). Lo schema del processo produttivo industriale è riportato in Figura 3.13.

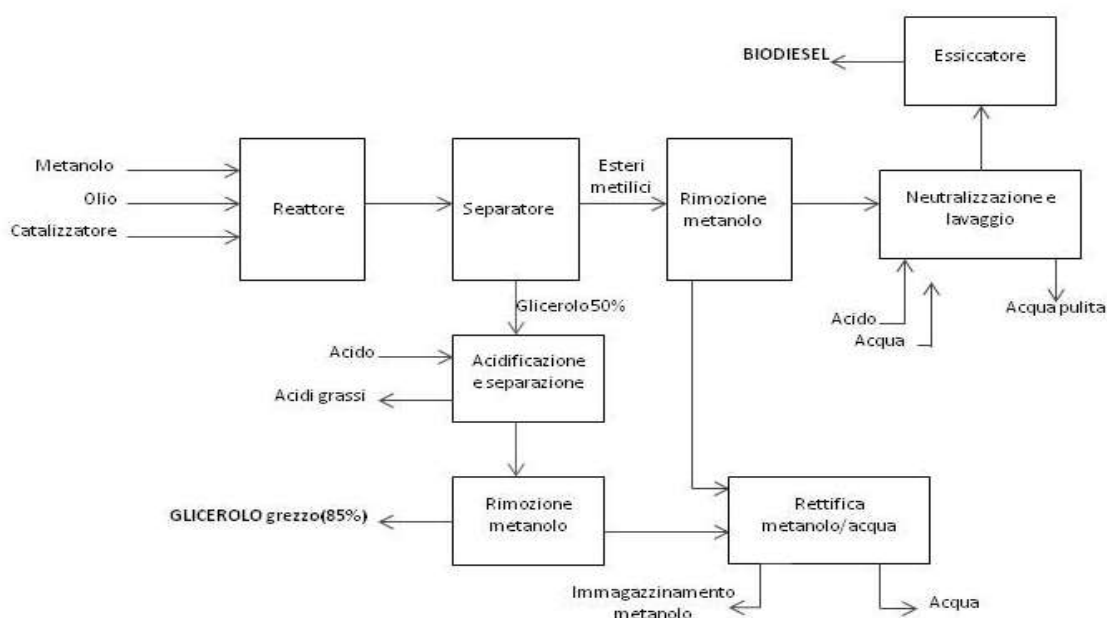
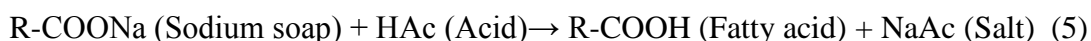


Figura 3.13: Schema dell'impianto di produzione di biodiesel e glicerolo (*Van Gerpen & Knothe 2005*).

Prima di essere inviato in impianto l'olio vegetale grezzo deve essere raffinato, eliminando la lecitina, il fosforo e gli acidi grassi liberi. Questi ultimi costituiscono circa il 2% del prodotto originario e dopo distillazione vengono recuperati e venduti come sottoprodotto (*Pagliaro & Rossi 2008*). Dopodiché, la reazione viene spesso svolta in due fasi. In un primo stadio, condotto in un primo CSTR, si aggiungono l'olio, l'80% di alcol e di catalizzatore; successivamente il flusso passa ad un secondo CSTR previa rimozione di glicerolo ed aggiunta del restante 20% di reagenti. Tale sistema permette di utilizzare un minor quantitativo di alcol rispetto ai sistemi a singolo stadio. Al termine della reazione, il glicerolo

viene separato dagli esteri metilici mediante un serbatoio di decantazione o in una centrifuga, sfruttando la bassa solubilità del glicerolo. Il metanolo in eccesso tende ad agire come solubilizzante e può rallentare la separazione, tuttavia esso non può essere rimosso dal flusso di reazione prima del termine dell'operazione, a causa della possibile inversione della transesterificazione. Per completare la separazione può essere anche aggiunta H₂O alla miscela di reazione.

Successivamente gli esteri passano attraverso una fase di neutralizzazione, in cui viene aggiunto un acido per neutralizzare i residui di catalizzatore e scindere eventuali composti saponosi formatosi durante la reazione. I saponi reagiscono con l'acido formando dei sali idrosolubili e FFA (free fatty acids) secondo la seguente reazione (5):



I sali vengono poi rimossi durante la fase di lavaggio con acqua. Effettuare la neutralizzazione prima del lavaggio con acqua ne riduce la quantità richiesta e minimizza la formazione di emulsioni. In seguito, l'acqua residua viene rimossa dal biodiesel attraverso una vaporizzazione sotto vuoto (*Van Gerpen & Knothe 2005*).

Il flusso di glicerolo in uscita dal separatore è al 50% circa, in quanto contiene del metanolo, tracce di catalizzatore e sapone. In questa forma il glicerolo ha poco valore commerciale ed anche lo smaltimento risulta difficile, pertanto per poter essere impiegato come materia prima deve essere necessariamente purificato.

Come per il biodiesel, il primo stadio della raffinazione consiste nell'aggiunta di un acido al fine di separare i saponi in FFA e sali. I FFA non sono solubili in glicerolo e quindi possono essere rimossi e riciclati. I sali, invece, rimangono nel glicerolo, anche se a seconda della natura chimica alcuni tendono a precipitare. Una possibile opzione è quella di separarli come fosfato di potassio (K₃PO₄), ottenuto in seguito all'aggiunta di KOH e H₃PO₄, utilizzato poi come fertilizzante. Dopo aver rimosso i FFA, il glicerolo contiene ancora tracce di metanolo che viene separato per evaporazione. A questo punto il glicerolo raggiunge un grado di purezza intorno all'85% ed è in genere venduto ad un raffinatore che procede con la successiva distillazione. Di seguito, in Figura 3.14, viene riportato l'impianto di distillazione in continuo del glicerolo grezzo pretrattato.

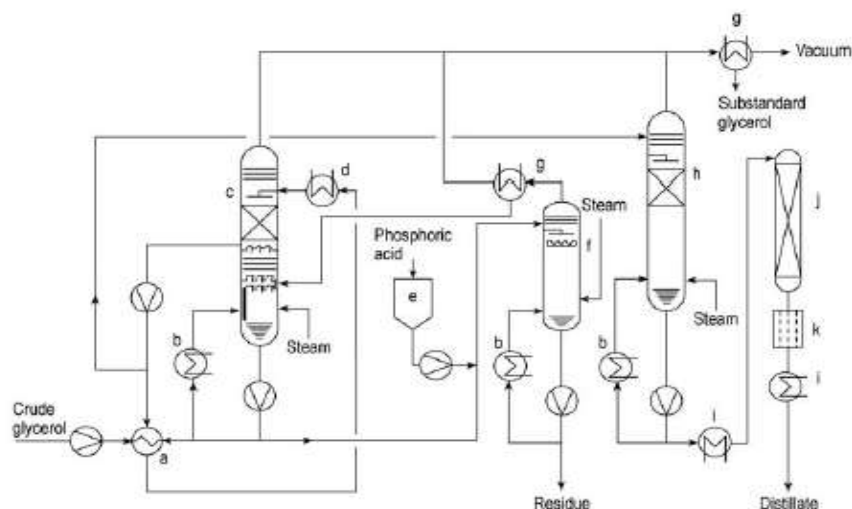


Figura 3.14: Distillazione in continuo di glicerolo: a) economizzatore; b) reboiler; c) colonna di distillazione del greggio; d) refrigerante a riflusso; e) sistema di dosaggio; f) colonna di distillazione pece; g) condensatore; h) colonna deodorante; i) refrigerante; j) colonna di decolorazione; k) filtro (Christoph et al. 2012).

All'uscita dell'impianto il glicerolo ha una purezza di $\sim 99.5\%$. Ciò ne incrementa notevolmente il suo valore di mercato.

In alternativa al processo di distillazione, nel caso in cui il glicerolo al 50% avesse un basso contenuto di sali, si potrebbero utilizzare delle resine a scambio ionico, come mostrato in Figura 3.14.

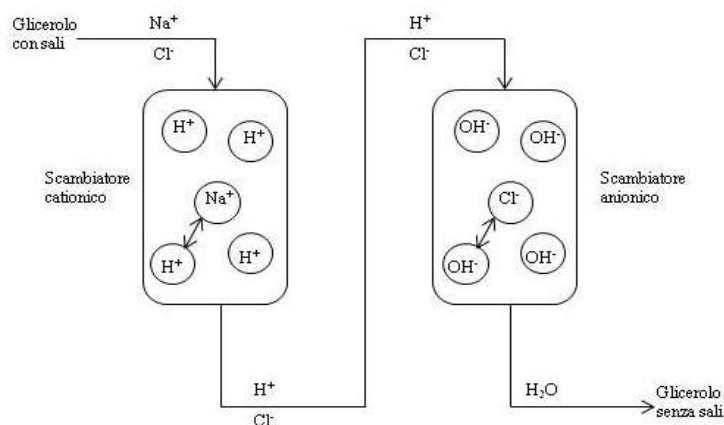


Figura 3.14: Scambio ionico (Christoph et al. 2012).

Gli scambiatori ionici sono utilizzati in coppia (anionico e cationico), ed il processo permette la rimozione di sali inorganici, grassi, saponi ed i componenti e le impurità che causano l'odore sgradevole e la colorazione scura.

È possibile inoltre ottenere glicerolo ultra-puro (grado di purezza > 99.5%) grazie ad un'ulteriore fase di concentrazione (Figura 3.15). Tale composto trova maggiore applicazione in campo farmaceutico.

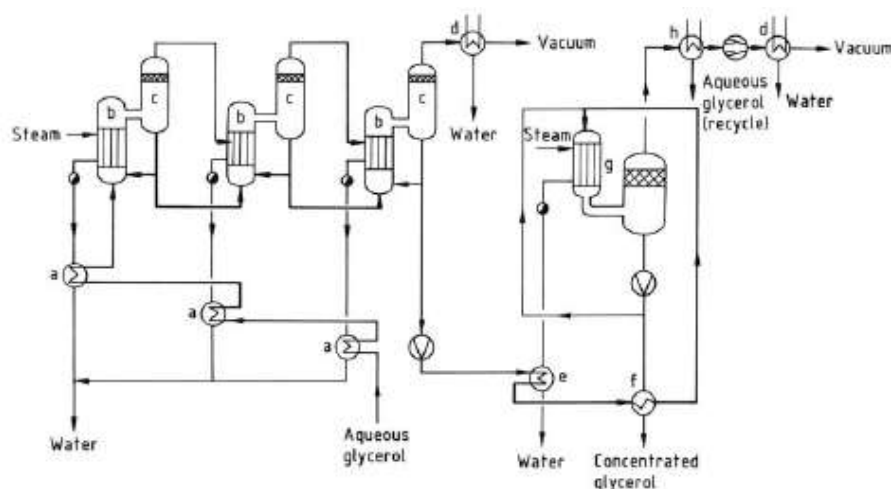


Figura 3.15: Concentrazione in continuo di glicerolo ultra-puro: a)scambiatore di calore per l'alimentazione; b)evaporatore; c)separatore; d)condensatore; e)scambiatore di calore per il glicerolo; f)refrigerante; g)evaporatore a film cadente; h)condensatore (Christoph et al. 2012).

3.4.2.1.2 Aspetti economici

Ovviamente, in base al suo grado di purezza, il glicerolo può essere classificato in tre categorie principali (Tabella 3.8).

Parametro	Glicerolo grezzo	Glicerolo purificato	Glicerolo raffinato/commerciale
glicerolo (%)	60-80	99.1-99.8	99.2-99.98
umidità (%)	1.5-6.5	0.11-0.8	0.14-0.29
cenere (%)	1.5-2.5	0.054	<0.002
sapone (%)	3.0-5.0	0.56	N/A
acidità (pH)	0.7-1.3	0.10-0.16	0.04-0.07
cloruro (ppm)	ND	1.0	0.6-9.5
colore (APHA)	Scuri	34-45	1.8-10.3

Tabella 3.8: Parametri di qualità di diverse categorie di glicerolo (Ayoub & Abdullah 2012).

In Tabella 3.9 vengono fornite informazioni sulle fonti e sui campi di applicazione per ogni categoria.

Grado	Tipo di glicerolo	Preparazione ed uso
grado I	grado tecnico ~ 99.5 %	preparato da processi sintetici e usato come building block per diversi chemicals ma non applicato a cibi o formulazioni farmaceutiche
grado II	grado USP 96-99.5 %	Preparato da grasso animale o olio vegetale, usato per prodotti alimentari, farmaceutici e cosmetici
grado III	grado kosher o USP/FCC 99.5-99.7 %	preparato da olio vegetale, adatto per cibi e drinks

Tabella 3.9: Grado di purezza e campi di applicazione del glicerolo (Ayoub & Abdullah 2012).

Ovviamente, le fasi di purificazione necessarie al raggiungimento degli standard di purezza richiesti per le applicazioni industriali risultano essere estremamente costose. Di fatti, esse rappresentano la causa principale della notevole differenza di prezzo tra glicerolo grezzo e quello raffinato (Tabella 3.10).

Tipo di glicerolo	Prezzo (cent per libbra)								
	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Sintetico	72	73	90	85	85	-	-	-	-
Raffinato	60	58	65	55	45	35	70.5	55	41
Grezzo	15	12	12	10	5	2	10	5	6

Tabella 3.10: Prezzo annuale del glicerolo (Ayoub & Abdullah 2012).

Attualmente i maggiori produttori di biodiesel, e di conseguenza di glicerolo, risultano essere gli Stati Uniti e l'Unione Europea; tuttavia dal 2006 la produzione è aumentata anche in altri Paesi, quali Indonesia, Malesia, Cina, Argentina, Brasile e India (Ayoub & Abdullah 2012).

Il mercato del biodiesel ha subito recentemente delle forti oscillazioni, passando da una produzione stabile e di basso livello dalla fine del 1990 al 2003, ad un aumento sostanziale nel biennio 2004-2006 (Figura 3.16, Ayoub & Abdullah 2012).

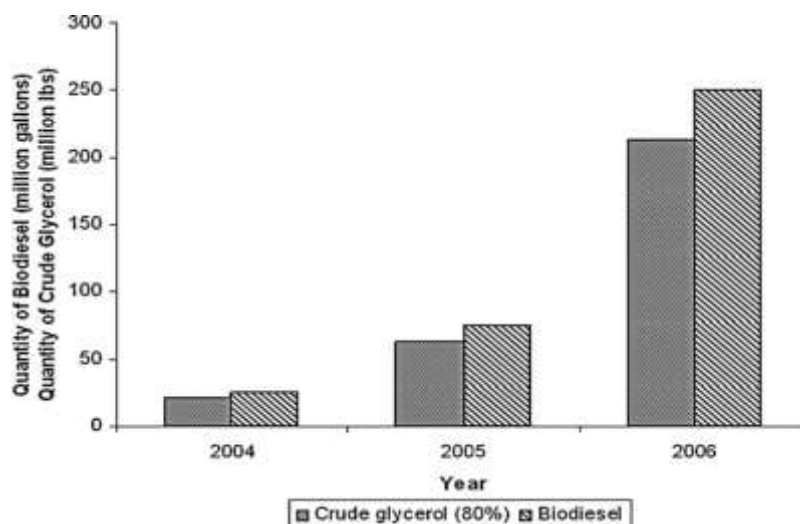


Figura 3.16: Produzione biodiesel e glicerolo grezzo dal 2004 al 2006 (Ayoub & Abdullah 2012).

Tale andamento ha portato in parallelo ad un notevole incremento della produzione mondiale di glicerolo grezzo: dalle $2 \cdot 10^5$ t del 2004 alle $1,2 \cdot 10^6$ t del 2008.

Ciò ha fatto sì che il processo di trans-esterificazione diventasse il più importante metodo produttivo di glicerolo (+89% nel periodo 2003-2010, Tabella 3.11), a scapito di altri processi produttivi (via sintetica su tutti).

Fonti di glicerolo	Produzione mondiale di glicerolo ($\times 10^3$ t/anno)							
	1992	1995	1999	2003	2005	2006	2008	2010
Saponi	208	208	198	188	167	146	125	83
Acidi grassi	271	292	313	333	396	438	479	521
Biodiesel	0	42	42	167	375	521	1125	1583
Alcol grassi	83	104	125	104	125	167	250	250
Sintetico	83	83	63	63	21	0	0	0
Altri	0	0	42	63	42	0	21	21
Produzione totale	646	729	781	917	1125	1271	2000	2458

Tabella 3.11: Vie di produzione di glicerolo dal 1999 al 2008 e una stima del 2010 (Ayoub & Abdullah 2012).

La prima conseguenza di un tale aumento nella produzione, risulta essere la difficoltà di purificazione di tutto il glicerolo ottenuto allo stato grezzo nel processo, a causa del prezzo troppo elevato ed alla difficoltà da parte del mercato di assorbirne l'intera sovrapproduzione mondiale (il mercato del glicerolo raffinato è stato stimato a circa $9 \cdot 10^5$ t nel 2005, Yang *et al.* 2012). Per questo motivo, le aziende si trovano di fronte alla impossibilità di purificare

l'intero quantitativo di glicerolo grezzo, dovendo pertanto smaltire il surplus mediante incenerimento (Figura 3.17, *Katryniok et al. 2009*).

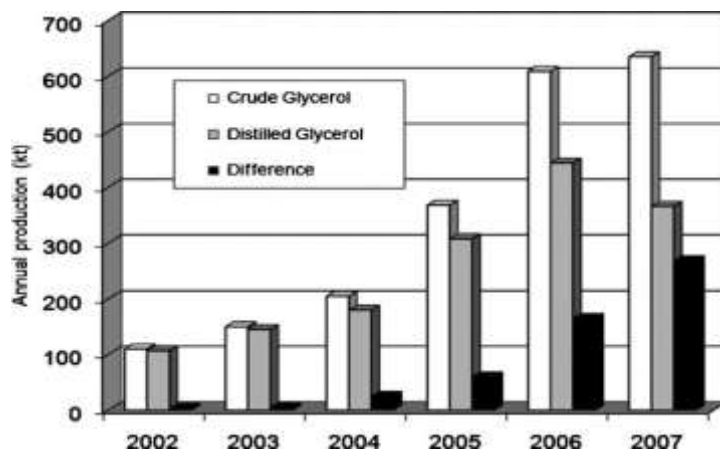


Figura 3.17: Produzione globale e purificazione di glicerolo grezzo: la differenza corrisponde alla quantità di glicerolo che non viene utilizzata ma viene bruciata (*Katryniok et al. 2009*).

Tuttavia, tale alternativa sembra non valorizzare al meglio le potenzialità di tale sostanza, che per le sue qualità intrinseche potrebbe essere impiegata per altre finalità. Risulta pertanto di fondamentale importanza trovare nuove applicazioni per questo prodotto, come ad esempio il suo impiego in sostituzione dei building block di origine fossile.

3.4.2.2 Idrolisi di grassi vegetali ed animali

3.4.2.2.1 Introduzione

Tuttavia, come mostrato chiaramente in Figura 3.18, negli ultimi anni lo sviluppo dell'industria nazionale ed europea di biodiesel, e di conseguenza di glicerolo, ha subito un forte arresto.

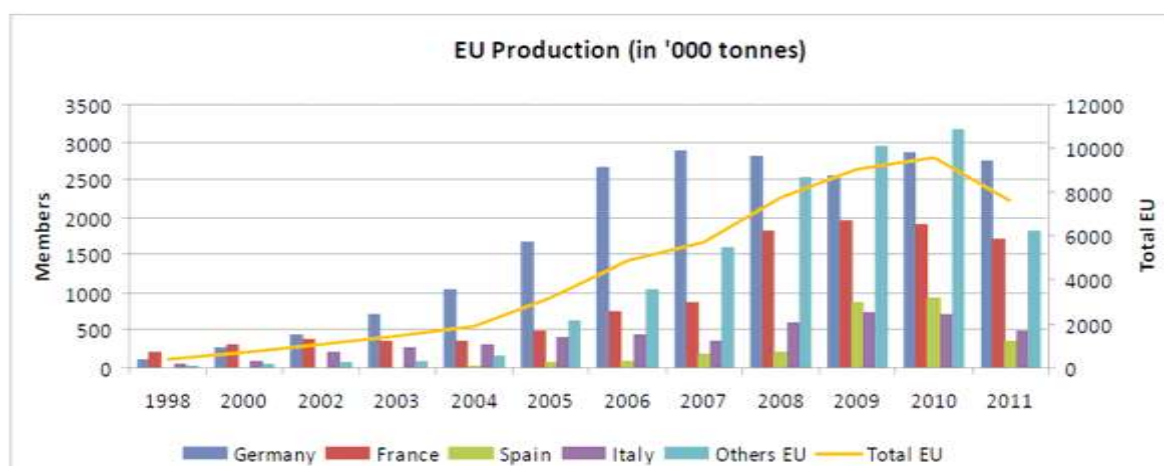


Figura 3.18: Produzione europea di biodiesel dal 1998 al 2011 (*EBB 2011*).

Nel 2011 infatti la produzione europea ha subito un calo di circa il 10% rispetto all'anno precedente, causato dalla concorrenza dei prodotti extra-EU e dalla crisi economica (*EBB 2011*).

Pertanto, al fine di far fronte al problema del calo produttivo di glicerolo da biodiesel, l'attenzione delle imprese intenzionate all'impiego di tale sostanza come materia prima si sta nuovamente rivolgendo ad alcune delle vie di sintesi maggiormente impiegate in passato, tra tutte spicca l'idrolisi dei trigliceridi per la produzione di acidi grassi.

3.4.2.2.2 Processo produttivo

L'idrolisi di trigliceridi per formare acidi grassi e glicerolo è una reazione omogenea in cui l'acqua è dissolta in fase lipidica. Anche in questo caso, così come nella trans-esterificazione, la reazione ha luogo in tre stadi, in cui tre moli di acqua reagiscono con i gliceridi (*Anneken et al. 2012*). Lo schema di reazione è riportato di seguito in Figura 3.19.

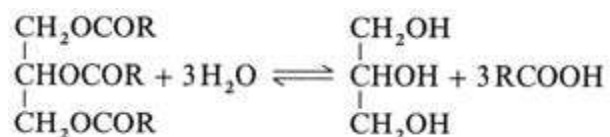


Figura 3.19: Idrolisi di trigliceridi (*Thomas 2012*).

La reazione di idrolisi dei trigliceridi è anch'essa reversibile, l'equilibrio può essere spostato verso la formazione di acidi grassi e glicerolo usando un largo eccesso di acqua, alta temperatura ed alta pressione (*Thomas 2012*). I catalizzatori maggiormente utilizzati sono acidi (inorganici ed organici) od enzimi (lipasi). Questi ultimi permettono di adottare condizioni blande di reazione (temperatura compresa tra 30-50°C). A seconda della concentrazione dell'enzima, dell'agitazione, del contenuto di acqua e del tipo di grasso utilizzato, la reazione completa avviene in 8-72 h.

In assenza di catalizzatori la velocità della reazione è soddisfacente sopra i 210°C e solo lo sviluppo di tecniche ad alta pressione ha permesso di utilizzare il processo a livello industriale. Inizialmente venivano impiegate autoclavi batch a media pressione (0.6 - 1.2 MPa), come mostra la Figura 3.20.

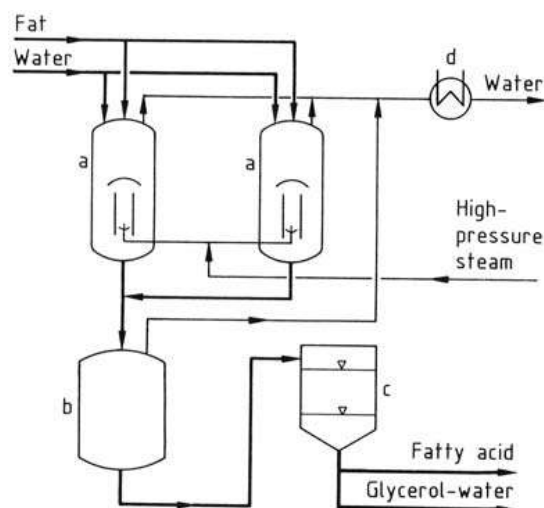


Figura 3.20: Impianto di produzione di glicerolo e acidi grassi partendo da trigliceridi. La reazione avviene in due autoclavi in parallelo: a) autoclavi; b) flash tank; c) separation tank; d) condensatore (Anneken et al. 2012).

Le moderne tecnologie si basano sul processo High-Pressure Splitting, il quale prevede sistemi in continuo operanti a 210 - 260°C e 1.9 - 6.0 MPa (Figura 3.21). In questo caso la velocità di reazione è sufficiente anche senza catalizzatori (Anneken et al. 2012).

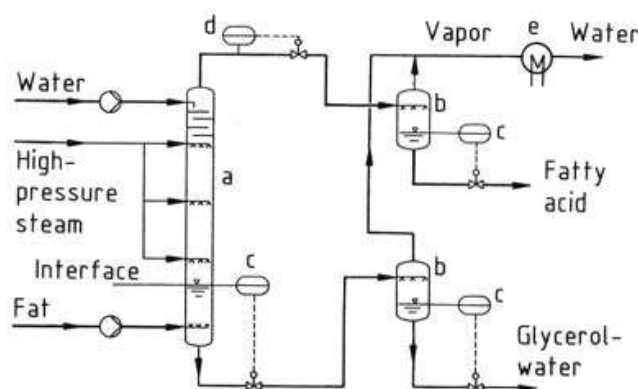


Figura 3.21: Impianto continuo di produzione di glicerolo e acidi grassi partendo da trigliceridi - High-Pressure Splitting a) colonna idrolisi; b) flash tank; c) controllore di livello; d) controllore di pressione; e) condensatore (Anneken et al. 2012).

La fase acquosa in uscita dall'impianto contiene circa il 15-20% di glicerolo, il quale viene poi concentrato fino ad ottenere glicerolo grezzo (88%). Successivamente, le operazioni che portano all'ottenimento di glicerolo ad elevata purezza sono analoghe a quelle descritte precedentemente nel paragrafo della trans-esterificazione di oli.

Per quanto riguarda invece gli acidi grassi in uscita dall'impianto, questi contengono un elevato numero di impurezze altobollenti (gliceridi, saponi, glicerolo) e bassobollenti (acqua,

idrocarburi a basso peso molecolare, aldeidi, chetoni metilici). Tali impurità devono essere rimosse mediante distillazione, al fine di garantire l'elevata qualità del prodotto. Tuttavia a causa della loro limitata termostabilità, gli acidi grassi devono essere distillati a bassa temperatura e sotto vuoto. Un esempio di impianto di distillazione è riportato di seguito in Figura 3.22:

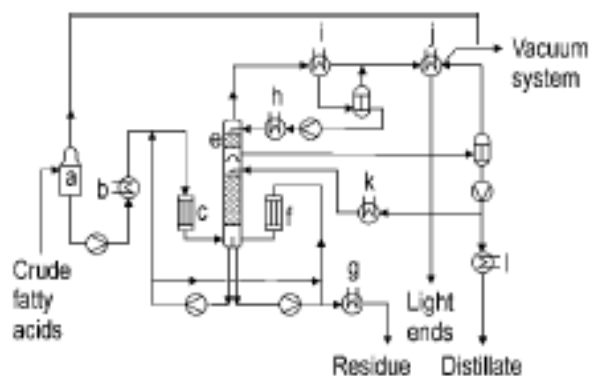


Figura 3.22: Impianto in continuo di distillazione di acidi grassi a) essiccatore e degasatore; b) preriscaldamento alimentazione; c) evaporatore a film cadente; d) colonna di distillazione; e) sezione di condensazione interna; f) evaporatore a film cadente; g) dispositivo di raffreddamento; h) raffreddamento a riflusso; i) condensatore a riflusso; j) condensatore composti organici a basso peso molecolare; k) dispositivo di raffreddamento del riflusso; l) dispositivo di raffreddamento del distillato (Anneken et al. 2012).

Gli acidi grassi grezzi vengono inviati ad un essiccatore e degasatore, poi preriscaldati e successivamente evaporati. I vapori passano attraverso la colonna di distillazione e la frazione principale viene recuperata dalla parte alta della colonna (Anneken et al. 2012).

Terminata la purificazione essi trovano ampio utilizzo in diversi campi dell'industria, tra cui la produzione di saponi, cosmetici ed emulsionanti (Tabella 3.12).

Prodotto	C ₈ -C ₁₀	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈ 1	C ₁₈	C ₂₀ -C ₂₂	C ₂₂
	<i>Olio di cocco e di semi di palma</i>					<i>Olio di palma</i>	<i>Sego, olio di soia, olio di colza</i>		<i>Olio di colza</i>	
Saponi, detergenti										
Cosmetici										
Tessili										
Vernici e inchiostri										
Gomma, pneumatici										
Candele, cere										
Plastiche										
Carta, cuoio										
Lubrificanti										
Emulsionanti										
Cibo										

Tabella 3.12: Principali applicazione di acidi grassi in funzione del numero di carboni (*Anneken et al. 2012*).

4. METODOLOGIA LCA

4.1 Metodi di valutazione della sostenibilità di processi chimici

La crescente consapevolezza dell'importanza della salvaguardia ambientale e delle problematiche legate ai prodotti di largo consumo, ha incrementato l'interesse allo sviluppo di metodi di analisi volti alla valutazione dei carichi ambientali e sulla salute umana (Sullivan 2001). In questo quadro i problemi ambientali non sono più percepiti come pertinenti unicamente al sito produttivo, ma interessano l'intero ciclo di vita di ogni prodotto.

Tuttavia, la sostenibilità di un processo produttivo può essere valutata attraverso diverse vie che permettono di analizzare parametri differenti.

Tra queste l'uso di *indicatori di sostenibilità ambientale*, quali *E-factor*, *Mass Intensity (MI)* e *Mass Productivity (MP)*, permette di avere un'informazione rapida circa il carico ambientale e l'efficienza di un processo produttivo.

Il concetto di *E-factor* fu introdotto per la prima volta all'inizio degli anni '90 da Roger Sheldon (Sheldon 1997), il quale individuò nel rapporto tra la massa di rifiuti prodotta per unità di prodotto un ottimo criterio di valutazione di sostenibilità (6):

$$E\text{-factor} = \frac{\text{kg di rifiuto tot}}{\text{kg di prodotto}} \quad (6)$$

Il vantaggio nell'applicazione di tale parametro risiede nella sua semplicità, tuttavia è necessario definire a priori cosa il concetto di rifiuto al fine di individuare se includere o meno il quantitativo di acqua nei flussi coinvolti.

L'indicatore di *intensità in massa* (Curzons et al. 2001) è definito come il rapporto tra la massa totale di reazione, inclusi tutti gli input (reagenti, solventi, catalizzatore, ecc.) ad esclusione dell'acqua, e la massa di prodotto (7):

$$MI = \frac{\text{massa tot reazione (kg)}}{\text{massa di prodotto (kg)}} \quad (7)$$

Come è facile intuire vi è una relazione che lega l'MI e l'E-factor, in quanto si equivalgono a meno di una costante (8):

$$E\text{-factor} = MI - 1 \quad (8)$$

Il reciproco dell'intensità in massa viene detto anche *produttività in massa* (Mass productivity; Jiménez- González & Constable 2011) e viene definito secondo la seguente relazione (9):

$$MP = \frac{1}{MI} \times 100 = \frac{1}{E+1} \times 100 \quad (9)$$

Come detto sopra, la problematica maggiore di questi indicatori sta nel fatto che essi richiedono una definizione a monte del concetto di rifiuto e che in alcuni casi essi non

conteggiano il consumo di acqua, considerato trascurabile. Tali limitazioni influiscono sul loro impiego, rendendoli utili per analisi di screening e non per indagini più approfondite.

Al fine di poter mitigare tali lacune si potrebbe ricorrere all'impiego di altri strumenti, in grado di eseguire delle analisi più approfondite. Tra questi spicca senz'altro il software EATOS (*Environmental Assessment Tool for Organic Syntheses*), sviluppato da Jürgen O. Metzger. Tra le maggiori limitazioni di questo strumento abbiamo il fatto che esso è applicabile esclusivamente a sintesi organiche, in quanto non contiene banche dati che permettono di estendere lo studio, né tantomeno una grande varietà di metodi di analisi. Inoltre sia gli indicatori di sostenibilità che l'EATOS non rappresentano metodologie standardizzate e riconosciute a livello internazionale, perciò il loro impiego risulta confinata per indagini di screening su scale più circoscritte.

Pertanto, al fine di avere una visione globale dei potenziali impatti ambientali di un sistema prodotto ottenendo risultati che vengano accettati dalla comunità internazionale è necessario applicare una metodologia standardizzata. Tra queste una delle più accreditate è senz'altro la Valutazione del Ciclo di Vita o Life Cycle Assessment (LCA). Essa è in grado di fornire di analizzare gli impatti globali di prodotti, processi e servizi, nell'ottica di controllo e miglioramento continuo delle prestazioni, prendendo in considerazione tutte le fasi del ciclo di vita: dall'estrazione delle materie prime fino alla fase di uso e fine vita passando per i processi di trasformazione e di trasporto, approccio comunemente chiamato "from cradle to grave" cioè dalla culla alla tomba (*Consoli et al. 1993*).

Lo strumento LCA permette quindi di:

- identificare le opportunità di miglioramento, per quanto riguarda gli aspetti ambientali, dei prodotti nei diversi stadi del ciclo di vita;
- individuare gli indicatori di prestazione ambientale;
- guidare la progettazione di nuovi prodotti e/o processi al fine di minimizzare l'impatto ambientale;
- fornire informazioni scientifiche per la comunicazione esterna.

La maggior attenzione attribuita agli aspetti ambientali porta ad una visione completa delle problematiche di prodotto, e può diventare un fattore per differenziarsi in un mercato sempre più competitivo. In definitiva il modo con cui un'impresa si rapporta alle tematiche ambientali tende ad essere considerato sempre più un'opportunità di sviluppo e un modo per individuare nuovi mercati promettenti, piuttosto che un vincolo da subire passivamente (*Fussler 1994*).

Tuttavia, nonostante i molteplici vantaggi citati, quali la quantificazione degli impatti e dei benefici ambientali, questo strumento di analisi fornisce una stima degli impatti potenziali,

definiti sulla base di modelli che costituiscono una semplificazione del sistema fisico, non definendo le interazioni ambientali in modo completo ed assoluto; inoltre la dipendenza dell'accuratezza dell'analisi è notevolmente influenzata dalla qualità dei dati disponibili. Per tali motivi, le indicazioni ottenute dallo studio LCA devono essere utilizzate come linee guida per un processo decisionale più strutturato.

Risale al 1993 la pubblicazione da parte della SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) del *Code of Practice*, che rappresenta una riorganizzazione sistematica dei traguardi metodologici raggiunti nel campo della valutazione del ciclo di vita e fornisce le linee guida per condurre uno studio di LCA (Burgess & Brennan 2001). La stessa SETAC diede una definizione più accurata di LCA, al fine di standardizzare la metodologia: *“La Valutazione del Ciclo di Vita è il processo per identificare i carichi ambientali associati ad un prodotto, processo o attività, identificando e quantificando energia e materiali utilizzati ed emissioni rilasciate all'ambiente, al fine di valutarne l'impatto e di identificare le opportunità di miglioramento. La valutazione comprende l'intero ciclo di vita del prodotto, processo o attività, passando dall'estrazione e trasformazione delle materie prime, fabbricazione del prodotto, trasporto e distribuzione, utilizzo, riuso, stoccaggio, riciclaggio, fino alla dismissione”*.

Lo stesso obiettivo fu perseguito dall'International Standardization Organization (ISO), la quale definì la metodologia LCA come la *"compilazione e valutazione attraverso tutto il ciclo di vita dei flussi in entrata e in uscita, nonché i potenziali impatti ambientali, di un sistema prodotto"*. L'ISO prese come riferimento le indagini condotte dai gruppi di lavoro SETAC e si occupò della redazione di norme di riferimento, pubblicate a partire dal 1996.

Tali norme ISO facevano parte alla serie 14040:

- ISO 14040: Principi e struttura;
- ISO 14041: Definizione dell'obiettivo e del campo di applicazione ed analisi di inventario;
- ISO 14042: Valutazione dell'impatto del ciclo di vita;
- ISO 14043: Interpretazione.

Successivamente, la serie venne accorpata nelle ISO 14040 (Principi e struttura) e ISO 14044 (Requisiti e linee guida, attualmente riconosciute a livello internazionale per l'esecuzione di una LCA).

4.1.1 Le origini e lo sviluppo della LCA

Nonostante molti pensano che l'approccio Life Cycle Thinking sia un'idea recente e del tutto innovativa, in realtà le sue origini possono essere collocate già alla fine degli anni '60, quando iniziarono a sorgere nella società le problematiche legate del consumo di risorse non rinnovabili ed alla produzione di reflui di processi industriali. Si pensò che l'unica strada efficace per studiare in maniera completa i sistemi produttivi, fosse quella di esaminarne le prestazioni ambientali studiando la tracciabilità delle materie prime, dalla loro estrazione attraverso tutti i processi di trasformazione e trasporto, fino allo smaltimento come rifiuti. Tale approccio rappresentò una novità per quel tempo, in quanto fino ad allora i miglioramenti dell'efficienza di un processo venivano ricercati focalizzando l'attenzione sulle singole operazioni, con l'inconveniente di trasferire semplicemente l'inquinamento nello spazio o nel tempo, senza ottenere un reale miglioramento o addirittura peggiorando il bilancio complessivo (*Baldo et al. 2008*).

Già a partire dagli anni '70 è possibile riscontrare lo sviluppo dei primi studi di analisi del ciclo di vita, utilizzati principalmente da grandi aziende statunitensi e da agenzie per la protezione dell'ambiente, come l'EPA (US Environmental Protection Agency). Si trattava di ricerche svolte sotto il nome di REPA, Resources and Environmental Profile Analysis, che avevano come obiettivo la caratterizzazione del ciclo di vita di alcuni materiali impiegati in importanti produzioni industriali. In queste prime applicazioni della metodologia risultava già evidente il principio chiave della LCA, cioè confrontare funzioni che, a parità di prestazioni, potevano essere realizzate con materiali alternativi. Tra le ricerche REPA si può ricordare quella commissionata dalla Coca Cola Company, per determinare l'impatto ambientale relativo alla produzione di diversi contenitori di bevande, scegliendo la materia prima e la strategia di fine vita di essi con minore consumi energetici (*Fullana et al. 2008*).

Nel contempo analisi del ciclo di vita venivano condotte anche in Europa, in primo luogo sugli imballaggi e successivamente estese ad altri campi.

Il termine LCA venne coniato soltanto durante il congresso SETAC in Vermont nel 1990, proprio per caratterizzare al meglio l'obiettivo delle analisi svolte. In quegli anni si svilupparono anche le prime strategie per standardizzare la metodologia con la pubblicazione di testi specifici, strumenti di calcolo e banche dati.

4.1.2 LCA applicata ai processi chimici

Nonostante in origine la metodologia fosse applicata principalmente allo studio di prodotti, oggi si sta sviluppando l'applicazione della stessa per la valutazione di processi industriali.

L'approccio utilizzato in quest'ultimo caso può essere quello *from cradle to gate*, cioè dall'input di materie prime ed energia fino all'ottenimento del prodotto, escludendo le fasi a valle di utilizzo e fine vita (Figura 4.1, *Righi et al. 2010*).

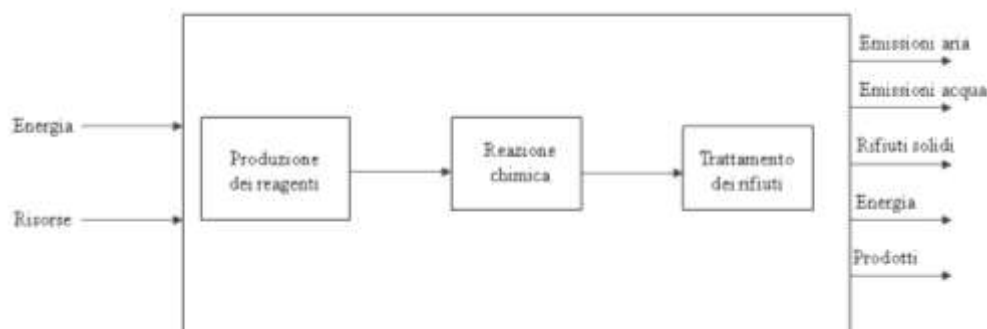


Figura 4.1: Approccio *from cradle to gate* per i processi chimici (*Domènech et al. 2002*).

Uno studio LCA applicato ad un processo può essere utilizzato, ad esempio, per confrontare varie opzioni o nella ricerca e sviluppo delle diverse fasi del processo stesso. Tra i numerosi campi che possono essere indagati vi è anche quello dell'industria chimica.

Di seguito vengono riportati alcuni esempi di applicazione di analisi LCA al settore processi chimici:

- Sintesi di dimetilcarbonato (DMC). Lo studio prende in considerazione due vie di sintesi per la produzione di DMC, la via tradizionale partendo da fosgene e la seconda, che impiegando CO₂ come materia prima, derivante da impianti industriali, può essere collocata sotto la categoria *green chemistry*. In questo studio non viene considerato l'utilizzo, il riciclo e lo smaltimento del prodotto, essendo uno studio comparativo vengono escluse tutte le specie che contribuiscono con la stessa quantità al processo. I risultati ottenuti rivelano che la via di sintesi da fosgene ha un fattore d'impatto quattro volte superiore a quella da CO₂ (*Aresta & Galatola 1999*).
- Sintesi di anidride maleica. Lo studio valuta l'impatto relativo a due vie di sintesi dell'anidride maleica, la prima tradizionale da benzene e la seconda alternativa considerata "green" da butene. I risultati confermano l'ipotesi di partenza sulla preferenza, da un punto di vista ambientale, del butene per la sintesi dell'anidride, con impatti del 30% inferiori rispetto al benzene (*Domènech et al. 2002*).
- Sintesi di acido acrilico. Lo studio considera due metodi per la sintesi dell'acido acrilico, il primo da propilene attraverso due stadi che ha come intermedio acroleina; il secondo da propano attraverso una riduzione selettiva che permette di ottenere direttamente il prodotto

desiderato (non ancora impiegato industrialmente per la mancanza di catalizzatori con elevate rese di processo) (*Holman et al. 2009*).

- Sintesi di acido formico. Lo studio riguarda la messa a punto di un processo, non avente ancora applicazione dal punto di vista industriale, per la produzione di acido formico in catalisi omogenea liquido-liquido utilizzando CO₂ come substrato di partenza (*Schaub & Paciello 2011*).

4.2 Struttura di una LCA

La struttura moderna di una LCA è stata proposta nelle norme ISO 14040 e 14044, le quali individuano quattro fasi concettuali connesse le une con le altre (Figura 4.2):

1. *Definizione degli scopi e degli obiettivi (Goal and Scope Definition)*: è la fase preliminare in cui vengono definiti gli obiettivi dello studio, l'unità funzionale, i confini di sistema, l'affidabilità dei dati e le assunzioni effettuate.
2. *Analisi di inventario (Inventory Analysis)*: si costruisce il modello del sistema in esame. Questa fase si basa sui bilanci di materia e di energia al fine di quantificare gli input (materiali ed energia) e gli output (prodotto, rifiuti, emissioni) di processo.
3. *Analisi degli impatti (Impact Assessment)*: è lo studio dell'impatto ambientale generato dal processo a seguito delle emissioni nell'ambiente e dei consumi di risorse calcolati nell'analisi di inventario. Questa è la fase in cui si passa dal dato oggettivo che viene calcolato, ad una stima di impatto ambientale.
4. *Interpretazione e miglioramento (Results Interpretation)*: rispetto alle altre fasi risulta avere uno sviluppo trasversale, in quanto si pone lo scopo di suggerire miglioramenti all'intero studio sia in fase di progettazione (definizione degli obiettivi e degli scopi ed analisi di inventario) che in quella conclusiva di discussione ed interpretazione risultati, valutando il sistema in maniera iterativa.

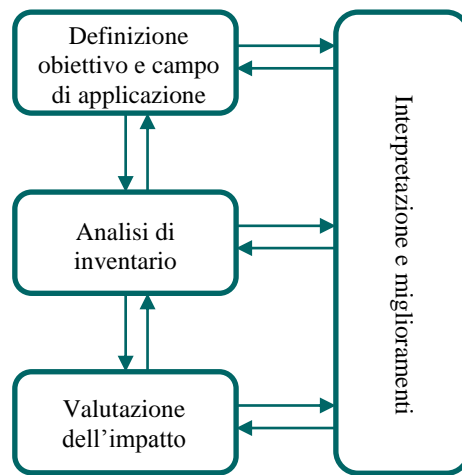


Figura 4.2: Struttura semplificata della LCA.

Nella Figura 4.2 viene riportato lo schema operativo della metodologia, che evidenzia come tale approccio metodologico sia dinamico ed iterativo. La parte fondamentale di un qualsiasi studio di LCA risulta essere la disponibilità e la reperibilità dei dati rappresentativi del sistema, necessari allo sviluppo del modello. Pertanto, a mano a mano che si raccolgono maggiori informazioni e se ne valutano gli impatti interpretandone i risultati, potrebbe essere necessario modificare i vari aspetti definiti nelle fasi precedenti sostituendo i vecchi dati. Inoltre, come già detto in precedenza, trattandosi di modelli, tutti gli studi di LCA possono essere considerati semplificati, in quanto le assunzioni fatte tendono a semplificare e trascurare parti del sistema reale, in coerenza con ciò che viene stabilito nell'obiettivo del lavoro e con le risorse a disposizione.

4.2.1 Definizione degli obiettivi e del campo di applicazione

La prima fase di una LCA è quella di una esplicita dichiarazione delle finalità dello studio. Di fatti in essa vengono stabiliti il campo di applicazione, le motivazioni che inducono ad effettuare lo studio ed il tipo di pubblico a cui è destinato. Per quanto riguarda il campo di applicazione, questo è riconducibile a diverse finalità:

- ricerca e sviluppo;
- green marketing (etichettatura ecologica, comunicazione ambientale, ecc.);
- supporto nei sistemi di gestione ambientale;
- ecodesign (progettazione ecocompatibile).

La definizione del campo di applicazione in sintesi deve includere:

- la definizione del sistema da analizzare, delle sue funzioni e dell'unità funzionale, intesa come l'unità di misura di una specifica funzione di un prodotto cui si rapportano tutti i flussi di materia ed energia;
- la definizione dei confini del sistema, in altre parole delle unità di processo da includere nel sistema, dei criteri di scelta dei flussi in ingresso ed uscita, dei rilasci nell'ambiente da valutare e delle procedure di attribuzione dei flussi ai differenti prodotti;
- la definizione delle categorie di dati (ossia l'individuazione dei dati richiesti in funzione dell'obiettivo dello studio) e dei requisiti di qualità dei dati (vale a dire precisione, rappresentatività dei dati e loro caratteristiche temporali, geografiche, tecnologiche, *Goedkoop et al. 2008*).

4.2.1.1 Definizione dei confini del sistema

I confini del sistema determinano le unità di processo che devono essere incluse nell'analisi LCA, la scelta di questi deve essere coerente con lo scopo dello studio. Il criterio usato per stabilire i confini deve essere esplicitamente indicato. Qualsiasi decisione riguardo ad omissioni di fasi del ciclo di vita, processi, input ed output deve essere dichiarata insieme alle ragioni e alle implicazioni che ne derivano.

Inizialmente possono essere delimitati i confini con criteri sia geografici che tecnologici, comprendendo gli ambienti fisici ed i processi produttivi che si ritiene di dover considerare. Poi con il procedere dello studio, i componenti non rilevanti o di cui non si riescono ad ottenere informazioni dettagliate, potranno venire trascurati, e potranno esserne inclusi altri precedentemente tralasciati. La norma ISO 14040 afferma che “*i criteri adottati nello stabilire i confini del sistema devono essere identificati e giustificati nel campo di applicazione dello studio*”.

In molti casi chi commissiona l'analisi specifica indica quali fasi del processo devono venire considerate, ad esempio tipiche sono le analisi *from gate to grave* (dallo stabilimento alla tomba) o *from cradle to gate* (dalla culla all'uscita dello stabilimento).

Un altro vincolo nella scelta dei confini del sistema risulta essere il periodo di riferimento o *temporal boundaries*, ciò significa che è necessario che i dati vengano raccolti in un periodo di tempo definito. Essi possono rappresentare la migliore tecnologia disponibile (BAT, Best Available Techniques) od una situazione media di funzionamento del sistema.

Lo standard ISO 14044 riporta dei criteri per decidere quali input ed output considerare nella valutazione, allo scopo di ridurre l'estensione e la complessità dell'indagine entro limiti ragionevoli:

- a) Massa: quando si utilizza la massa come criterio si devono includere nello studio tutti i flussi, sia in entrata che in uscita, che contribuiscono più di una certa percentuale;
- b) Energia: anche per l'energia così come per la massa, si devono includere tutti i flussi in ingresso ed uscita che contribuiscono più di una certa percentuale dell'energia totale del prodotto;
- c) Significatività ambientale: vanno inclusi tutti i flussi che contribuiscono al carico ambientale più di una certa quantità, tuttavia risulta difficile sapere il contributo ambientale prima dello studio.

4.2.1.2 Definizione dell'unità funzionale

Un'altra operazione prima di procedere con l'inventario è quella di definire l'unità funzionale, un'unità di misura di riferimento per tutti i flussi in ingresso ed uscita dal sistema, utile come unità di confronto dei risultati dell'analisi. La ISO 14040 riporta la seguente definizione: *"L'unità funzionale costituisce una misura della prestazione del flusso in uscita del sistema prodotto, deve essere definita e misurabile. Lo scopo principale dell'unità funzionale è di fornire un riferimento a cui legare i flussi in entrata e in uscita. Questo riferimento è necessario per consentire la comparabilità dei dati di una LCA. Tale comparabilità è particolarmente critica quando si valutano sistemi differenti, perché ci si deve assicurare che i confronti siano fatti su una base analoga"*.

4.2.1.3 Criteri di allocazione

La maggior parte dei processi industriali, oltre al prodotto principale, genera anche altri co-prodotti o sottoprodotti, pertanto al fine di assegnare in maniera corretta gli input e gli output del sistema al solo prodotto di interesse è necessario procedere con un'allocazione. Questa operazione consiste nell'associare ai vari co-prodotti e sottoprodotti di un processo i carichi energetici ed ambientali in funzione di un qualche parametro di allocazione. Spesso vengono scelti parametri di tipo fisico, ad esempio massa, volume ed energia, tuttavia quando non risulta possibile stabilire una relazione di tipo fisico è necessario individuare altre relazioni con le quali allocare input ed output del sistema. Tra queste si ha ad esempio il valore economico dei prodotti (si ha un limite legato alla variabilità dei prezzi di mercato).

Lo standard ISO 14044 riporta la procedura da seguire in caso di allocazioni problematiche:

- a) Dove possibile l'allocazione andrebbe evitata attraverso una separazione del processo in due o più sotto-processi oppure mediante un allargamento dei confini di sistema.
- b) Nel caso in cui fosse impossibile evitare l'allocazione, i flussi in ingresso e uscita rispetto al sistema, andrebbero assegnati ai diversi prodotti in base alle relazioni fisiche basilari, come massa, volume od il contenuto energetico;
- c) Se le relazioni fisiche non fossero utilizzabili come basi per l'allocazione, allora la ripartizione potrebbe essere fatta sulla base di altre relazioni, ad esempio in base al valore economico dei prodotti.

4.3 Analisi di inventario (LCI)

Un sistema prodotto potrebbe essere rappresentato come una serie di operazioni unitarie collegate tra di loro e con l'ambiente attraverso input ed output. L'analisi di inventario può quindi essere considerata la fase saliente di una LCA, in cui si realizza un modello che deve rappresentare il più fedelmente possibile tutti gli scambi tra le singole operazioni. A questo livello non sono però compresi valutazioni riguardo agli effetti ambientali che i diversi input ed output possono provocare, ma vengono forniti in questa fase solo dati oggettivi che verranno elaborati in seguito (*Baldo et al.2008*).

Le principali categorie in cui possono essere classificati i dati di inventario sono:

- Materie prime ed energia;
- Prodotti, co-prodotti e rifiuti;
- Emissioni in aria, acqua, suolo.

4.3.1 Modalità di raccolta dei dati

Vista la notevole influenza dell'analisi di inventario sulla qualità ed attendibilità di una LCA, bisogna accertare l'affidabilità dei dati raccolti, in modo da andare ad ottimizzare i tempi richiesti dalle fasi successive dello studio. Ovviamente non sempre è possibile ottenere informazioni con lo stesso livello di accuratezza.

Come prima cosa è opportuno costruire un diagramma di flusso dettagliato e corrispondente al processo reale, con tutte le operazioni che vanno a formare il sistema considerato. Per i processi più comuni è possibile utilizzare la letteratura per ottenere informazioni dettagliate, tuttavia sarebbe meglio utilizzare dati raccolti direttamente sul campo. A questo punto è opportuno distinguere i sistemi *foreground* e *background* (Figura 4.3). Il primo indica una sequenza di processi che permettono di ottenere direttamente l'unità funzionale, mentre il secondo fornisce materiali ed energia per il sistema.

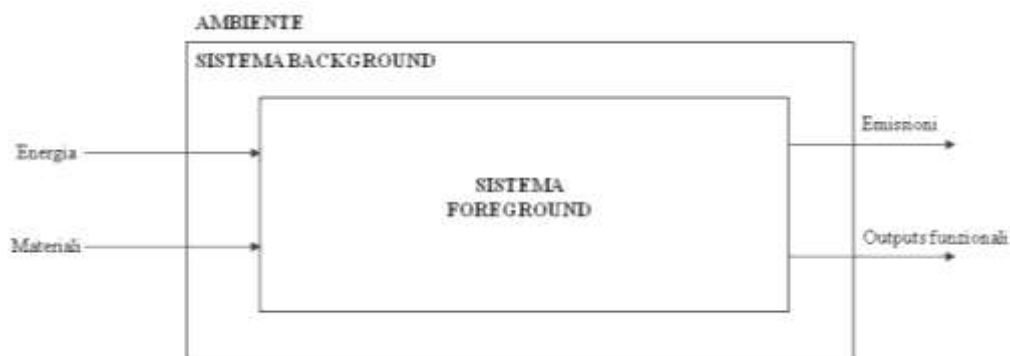


Figura 4.3: Sistemi background e foreground (Clark & Macquarrie 2002).

Da tali sistemi derivano due categorie di dati:

- a) Dati foreground (primari), sono i dati specifici necessari per modellare il sistema;
- b) Dati background (secondari), rappresentano dati generici per materiali, energia, trasporto e gestione dei rifiuti; in genere si possono trovare in database o in letteratura (Goedkoop *et al.* 2008).

La ricerca delle informazioni è semplificata dall'utilizzo delle banche dati condivise e facilmente accessibili, anche se a volte sussiste il problema di attendibilità della fonte.

4.3.2 L'errore in uno studio LCA

La LCA è uno strumento che offre supporto nelle valutazioni di confronto di ordini di grandezza o di contributo delle varie fasi del ciclo di vita che viene considerato. Tuttavia per sua natura la LCA non è una metodologia precisa, soprattutto quando si fa riferimento a dati secondari o quando il sistema in esame è molto complesso. Pertanto maggiore è la complessità del sistema, maggiore il tempo utile ad acquisire tutte le informazioni necessarie alla modellazione. La scelta più opportuna per quantificare la distribuzione dell'incertezza è quella di servirsi del metodo Monte Carlo.

4.4 Valutazione degli impatti (LCIA)

Lo scopo principale della fase di valutazione degli impatti è quello di indicare l'entità delle modifiche generate sull'ambiente in seguito ai rilasci e al consumo di risorse durante il ciclo di vita del prodotto. Si tratta di attribuire ai prelievi ed alle emissioni, definiti in fase di inventario, determinati effetti sull'ambiente e di quantificarne l'entità del contributo complessivo in termini di categorie di impatto, per poi procedere con la fase successiva di interpretazione e miglioramento.

Per impatto si intende una qualsiasi modificazione causata da un dato aspetto ambientale, ossia da qualsiasi elemento che può interagire con l'ambiente (*ISO 14001*).

Mentre possiamo determinare il valore degli impatti dai risultati della LCI, gli effetti ambientali correlati potranno solo venire stimati sulla base di ipotesi e convenzioni.

A seconda del livello di analisi che si desidera raggiungere, è possibile fondare la fase di valutazione su un approccio globale oppure specifico.

Il risultato finale di questa analisi sarà quindi quello di avere un profilo ambientale del sistema in esame che potrà essere utilizzato o per capire dove intervenire per minimizzare l'impatto di un processo o per confrontare diversi processi produttivi.

La valutazione degli impatti può includere il processo iterativo di revisione dello scopo dello studio LCA, nel caso in cui non siano stati soddisfatti gli obiettivi o eventualmente per effettuare modifiche nel caso in cui la valutazione indichi l'impossibilità della loro realizzazione.

Problemi come la scelta delle categorie di impatto possono introdurre soggettività nella LCIA. Pertanto, la trasparenza è fondamentale per questa fase, al fine di garantire che le ipotesi siano chiaramente riportate e descritte. Premettendo che:

- per categoria di impatto s'intende la rappresentazione di un tema ambientale di interesse, in cui possono essere aggregati i risultati dell'inventario;
- l'indicatore di categoria è un indice che permette di misurare il contributo alla categoria di impatto prescelta del sistema in analisi;
- il fattore di caratterizzazione è il fattore di equivalenza tra l'emissione considerata e una sostanza di riferimento;

secondo la norma ISO, la fase di LCIA deve contenere i seguenti elementi:

- Selezione delle categorie di impatto, degli indicatori e dei modelli di caratterizzazione. Lo scopo è quello di definire le categorie ambientali da andare a considerare, tenendo sempre in considerazione l'obiettivo dell'analisi;
- Assegnazione dei risultati della LCI alle categorie di impatto selezionate (classificazione). Tutte le risorse e le emissioni correlate alle operazioni considerate vengono associate a una categoria di impatto;
- Trasformazione dei dati risultanti dall'operazione di classificazione in effetti ambientale, grazie agli indicatori di categoria di impatto (caratterizzazione). La fase di caratterizzazione consente di attribuire a ciascuna sostanza classificata in una categoria d'impatto ambientale un fattore d'equivalenza, in modo da poter sommare i

contributi delle singole entità all'interno di una categoria d'impatto e giungere a determinare, per ciascuna categoria, l'effetto complessivo.

Anche dopo aver eseguito la caratterizzazione il confronto tra diverse categorie d'impatto ambientale non è immediato. Per questo motivo è essenziale stabilire una scala di priorità, attribuendo ad ogni categoria un peso che rappresenti la gravità dell'impatto.

Nella valutazione degli impatti vanno tenuti in considerazione anche quelli evitati, cioè quelli associati ai flussi recuperati, che vanno sottratti agli impatti generati dal sistema in esame.

4.4.1 Il metodo ReCiPe

La struttura generale di una LCIA, così come riportato nello standard ISO 14044, è costituita da alcuni elementi obbligatori quali la classificazione e la caratterizzazione, che permettono di convertire i risultati della fase di inventario in opportuni indicatori e da altri elementi opzionali quali la normalizzazione e la pesatura.

4.4.1.1 Classificazione

In questa fase vengono organizzati i dati di inventario, assegnando alle varie categorie di impatto definite, tutte le emissioni solide, liquide e gassose generate direttamente o indirettamente dalle operazioni considerate.

Tuttavia può capitare che una stessa sostanza costituente un'emissione possa contribuire a più fenomeni di impatto, generando effetti a catena difficili da interpretare.

Il processo di aggregazione dei risultati dell'inventario è solo il primo stadio della valutazione, che non dà giudizi assoluti ma permette di dare giudizi relativi sugli effetti ambientali, come ad esempio il confronto tra due processi produttivi allo scopo di determinare quale porti ad un minor consumo di risorse e a un minor impatto.

Facendo riferimento alla metodologia *problem oriented*, si possono suddividere i metodi per valutare gli impatti in due categorie:

- a) *Midpoint oriented*, nel caso in cui i dati relativi alle emissioni di sostanze pericolose e all'estrazione di risorse vengano convertiti in indicatori di categoria d'impatto a livello intermedio (come l'acidificazione, i cambiamenti climatici, l'ecotossicità, consumo di combustibili fossili);
- b) *Endpoint oriented*, nel caso in cui vengano utilizzati indicatori di categoria di danno (come danno al consumo di risorse, danni alla salute umana e danni all'ecosistema).

4.4.1.2 Caratterizzazione

Dopo aver classificato i vari impatti causati dal processo, il metodo di caratterizzazione permette di determinare in maniera quantitativa i contributi delle singole emissioni. Viene indicato, attraverso dei fattori di equivalenza, quanto una sostanza contribuisce a una determinata categoria d'impatto, comparandola con una di riferimento. In questo modo è possibile sommare i contributi delle varie entità all'interno di una categoria di impatto ambientale, per poi determinare l'effetto complessivo del sistema studiato.

Tuttavia, anche dopo aver effettuato la caratterizzazione, può risultare complicato il confronto tra categorie d'impatto diverse. A tal fine è utile assegnare un peso a ciascuna categoria, il quale rappresenti la gravità dell'impatto.

4.4.1.3 Normalizzazione

I risultati ottenuti con la classificazione possono essere normalizzati, cioè elaborati in modo tale da ottenere dei valori con cui riuscire a valutare il sistema in esame nel suo complesso (Baldo *et al.* 2008). Questa fase rivela il contributo delle categorie d'impatto al problema ambientale complessivo. Lo scopo è quello di capire l'importanza di ciascun indicatore di categoria del sistema in analisi, quindi viene diviso per un valore di riferimento o di normalizzazione. I risultati della normalizzazione indicano l'ordine di importanza dei problemi ambientali generati dal sistema, confrontandoli con il carico ambientale totale. Inoltre le categorie di impatto che dopo un confronto con le altre risultano poco contribuenti, possono essere trascurate andando così a semplificare la valutazione.

4.4.1.4 Pesatura

Questa fase consiste nell'attribuzione di un peso a ciascuna categoria d'impatto ambientale al fine di procedere con l'aggregazione dei risultati. È uno stadio non basato su considerazioni scientifiche ma su basi sociali, politiche ed economiche e lo scopo è quello di stabilire l'importanza di una categoria rispetto alle altre per poterle confrontare e sommare, arrivando così ad avere un unico indicatore. Per la pesatura sono spesso utilizzati diversi tipi di approccio:

- a) monetizzazione. I danni vengono espressi in termini monetari, prendendo in considerazione le spese necessarie per controllare i danni ambientali o per evitarli;
- b) distanza dall'obiettivo. Si utilizzano gli obiettivi legislativi nazionali e internazionali riguardanti la qualità ambientale per ottenere un fattore di ponderazione;

- c) valutazione di esperti. Un gruppo di esperti giudicati idonei valutano l'importanza delle categorie di impatto e calcolano dei coefficienti di pesatura.

Il metodo di analisi impiegato in questo studio è stato il ReCiPe 2008 (versione 1.07). L'acronimo rappresenta le iniziali degli istituti che hanno contribuito maggiormente al progetto: RIVM e Università di Radbound, CML e Pré. Questo metodo si basa su due differenti approcci:

- Il metodo CML (*Centrum Milieukunde Leiden*), proposto in *Handbook of LCA* (Guinée et al. 2002), che usa l'approccio midpoint;
- Il metodo Eco-Indicator 99 (Goedkoop & Spriensma 1999), che usa invece l'approccio endpoint.

In principio i metodi utilizzati per la LCIA convertivano le emissioni e l'estrazione di risorse in indicatori di categoria di impatto a livello midpoint ed altri a livello endpoint, in base al prodotto o attività su cui si stava effettuando la valutazione. Con lo scopo di definire un metodo comune, nel quale venissero usati sia indicatori midpoint che endpoint, nacque il metodo ReCiPe.

Il metodo ReCiPe comprende quindi i due gruppi di categorie di impatto a cui sono associati i rispettivi fattori di caratterizzazione.

A livello di midpoint il metodo prevede 18 categorie di impatto, riportate in Figura 4.4.

Impact category Name	abbr.	Indicator name	unit*
climate change	CC	infra-red radiative forcing	$W \times yr / m^2$
ozone depletion	OD	stratospheric ozone concentration	$ppt^\dagger \times yr$
terrestrial acidification	TA	base saturation	$yr \times m^2$
freshwater eutrophication	FE	phosphorus concentration	$yr \times kg / m^3$
marine eutrophication	ME	nitrogen concentration	$yr \times kg / m^3$
human toxicity	HT	hazard-weighted dose	—
photochemical oxidant formation	POF	Photochemical ozone concentration	kg
particulate matter formation	PMF	PM ₁₀ intake	kg
terrestrial ecotoxicity	TET	hazard-weighted concentration	$m^2 \times yr$
freshwater ecotoxicity	FET	hazard-weighted concentration	$m^2 \times yr$
marine ecotoxicity	MET	hazard-weighted concentration	$m^2 \times yr$
ionising radiation	IR	absorbed dose	man \times Sv
agricultural land occupation	ALO	occupation	$m^2 \times yr$
urban land occupation	ULO	occupation	$m^2 \times yr$
natural land transformation	NLT	transformation	m^2
water depletion	WD	amount of water	m^3
mineral resource depletion	MRD	grade decrease	kg^{-1}
fossil resource depletion	FD	lower heating value	MJ

* The unit of the indicator here is the unit of the physical or chemical phenomenon modelled. In ReCiPe 2008, these results are expressed relative to a reference intervention in a concrete LCA study.

† The unit ppt refers to units of equivalent chlorine.

Figura 4.4: Categorie midpoint e indicatori (Goedkoop et al. 2012).

Per quanto riguarda il livello endpoint, molte delle 18 categorie di impatto midpoint sono aggregate nelle seguenti tre categorie:

1. Danno alla salute umana (Human Health, HH)
2. Danno alla diversità dell'ecosistema (Ecosystem Diversità, ED)
3. Danno alla disponibilità di risorse (Resource Availability, RA)

Come si vede in Figura 4.5, i dati di inventario vengono attribuiti ad una o più categorie midpoint. Ad ogni categoria midpoint è associato un danno (endpoint).

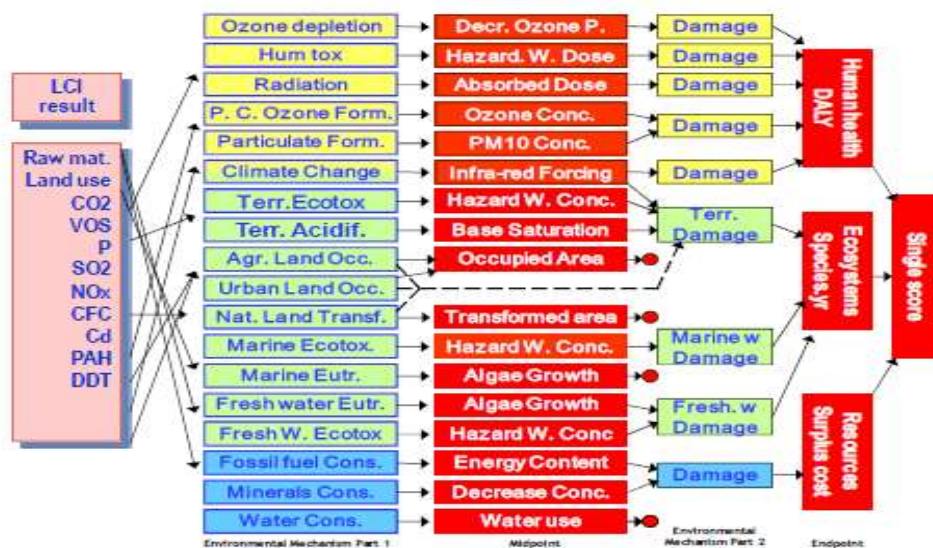


Figura 4.5: Relazione tra i dati LCI, gli indicatori midpoint e endpoint (Goedkoop et al. 2012).

4.4.2 Danno alla salute umana (HH)

I danni alla salute umana vengono comunemente identificati in termini di *Disability-Adjusted Life Years* (DALY). Il concetto di DALY negli studi di LCA è stato introdotto nel 1998 da Hofstetter, il quale si basò su un lavoro svolto per l'organizzazione mondiale della sanità. Il DALY deriva da statistiche sulla salute umana, e viene rappresentato dalla somma degli anni di vita persi (YLL) e di quelli vissuti in condizioni di disabilità (YLD) (Goedkoop et al. 2012):

$$DALY = YLL + YLD \quad (\text{Eq. 1})$$

in cui:

$$YLD = w \times D \quad (\text{Eq. 2})$$

In questa equazione w indica un fattore di gravità compreso tra 0, in completa salute, e 1, morte; mentre D indica la durata della malattia.

Nonostante il concetto di DALYs si sia dimostrato molto utile per la valutazione dei danni sulla salute umana in studi di LCA, il calcolo effettivo dipende da una serie di ipotesi

soggettive. In primo luogo, il DALY fa riferimento sia ad una regione che ad un tempo specifico, quindi applicando una media mondiale per il calcolo dei fattori di caratterizzazione, si accetta implicitamente che i danni per la salute umana a causa delle emissioni del ciclo di vita possano essere rappresentati da tali medie. Tuttavia tali stime di DALY dovrebbero essere usate con attenzione in quanto prendere un'altra regione del mondo come punto di partenza per il calcolo potrebbe causare un cambiamento dei risultati. In secondo luogo, la stessa importanza viene assegnata agli anni di vita persi per ogni età e non viene applicata un'attualizzazione dei danni per le generazioni future. Il terzo punto di soggettività sta nell'attribuzione di un peso alle diverse malattie, per questo alcune metodologie LCIA escludono gli YLD dalla valutazione dei danni.

4.4.3 Danno alla diversità dell'ecosistema

Nonostante la complessità e l'eterogeneità degli ecosistemi, le qualità essenziali per l'umanità sono la biodiversità, i valori estetici e culturali, le funzioni ecologiche e le informazioni genetiche.

Un approccio per descrivere la qualità degli ecosistemi è quello di utilizzare i flussi di materia ed energia. Si può affermare che un'elevata qualità dell'ecosistema si ha quando i flussi avvengono senza interruzioni dovute ad attività antropiche. Quindi è il livello di perturbazione il parametro fondamentale per misurare la qualità.

Nel modello ReCiPe 2008 si danno informazione sui flussi a livello di specie, cioè si accetta il presupposto che la diversità delle specie viventi rappresenti adeguatamente la qualità degli ecosistemi.

È necessario scegliere quali gruppi di specie possano essere utilizzati come rappresentanti della totale qualità dell'ecosistema ed inoltre è importante scegliere se considerare l'estinzione totale ed irreversibile della specie oppure la scomparsa reversibile o irreversibile di una specie in una determinata regione durante un certo tempo. In realtà, si può assumere che la completa estinzione si verifichi di solito a causa di molti fattori, tale ipotesi implica che nessun singolo ciclo di vita di un prodotto possa causarla e per questo viene considerata solo la seconda ipotesi.

Sulla base di tali considerazioni, come base per determinare la qualità dell'ecosistema è stata considerata la *Potential Disappear Fraction of species* (PDF), cioè la frazione di specie scomparse in un certo periodo di tempo e in una certa area.

Viene considerata sia la perdita di specie terrestri che acquatiche presupponendo che tutte le specie abbiano la medesima importanza.

Il fattore di caratterizzazione endpoint per il danno all'ecosistema (CF_{ED}) viene quindi calcolato dalla somma del PDF, moltiplicato per la densità della specie (SD) mediante la seguente equazione:

$$CF_{ED} = PDF_{terr} * SD_{terr} + PDF_{fw} * SD_{fw} + PDF_{mw} * SD_{mw} \quad (\text{Eq. 3})$$

dove il pedice *terr* indica sistemi terrestri, *fw* indica sistemi di acqua dolce, mentre *mw* quelli di acqua salata.

È necessario conoscere:

- il numero totale di specie sulla Terra;
- la distribuzione;
- una stima della superficie terrestre ed il volume occupato dalle acque dolci e marine.

4.4.4 Danno alla disponibilità di risorse (RA)

È molto importante considerare il rischio di esaurimento delle risorse, e le conseguenze derivanti per le generazioni future.

Il modello ReCiPe si basa sulla distribuzione geologica di minerali e materie prime fossili, valutando in che modo l'uso di tali risorse provochi cambiamenti nell'estrazione futura di risorse. A tal fine, si sviluppa una funzione che riflette l'aumento dei costi di estrazione a causa degli effetti che derivano da un'estrazione continua.

L'aumento marginale del costo (MCI), espresso in \$/kg², è il fattore che rappresenta l'aumento del costo di un bene (\$/kg), a causa dell'estrazione (kg) della risorsa *r*:

$$MCI_r = \frac{\Delta Cost_r}{\Delta Yeld_r} \quad (\text{Eq. 4})$$

L'aumento del costo, per avere senso, deve essere moltiplicato per un fattore che esprima la quantità consumata, in modo tale da convertire l'estrazione di una risorsa in un aumento dei costi per la società.

4.5 Interpretazione e miglioramento

La norma ISO 14040 definisce la quarta fase della LCA come il momento in cui si realizza una correlazione tra i risultati dell'analisi di inventario e la valutazione degli impatti, al fine di segnalare suggerimenti in accordo con lo scopo dello studio. È importante avere una chiara e completa presentazione dei risultati delle fasi precedenti per poter intervenire al fine di migliorare il sistema. In particolare la norma indica tre fasi operative da seguire:

- identificare gli aspetti principali risultanti dalle fasi precedenti;

- controllare attraverso analisi di sensibilità;
- conclusioni evidenziando i limiti.

4.5.1 Analisi delle incertezze

Ad ogni dato sarà associata un'incertezza, pertanto quando vengono analizzate le incertezze devono essere tenute in considerazione tre sfere della conoscenza, legate tra di loro:

1. Tecnosfera. Riguarda la modellazione del sistema;
2. Ecosfera. Riguarda le modificazioni ambientali dovute ai processi;
3. Sfera dei valori. Riguarda le scelte soggettive. Per rendere schematizzabile questa soggettività si fa riferimento alla *Cultural Theory* di Thompson, che prevede tre diversi approcci dell'uomo nei confronti dell'ambiente: prospettiva individualista (persona libera da legami e le cui scelte sono provvisorie), ugualitaria (persona legata al gruppo ma non alle regole) e gerarchica (persona molto legata al gruppo e alle sue regole). Ciascuna di queste prospettive assegna pesi differenti alle categorie di danno ambientale (Thompson 2000).

L'ecosfera è la sfera più soggetta ad incertezza a causa della sua complessità.

Tutti i dati in modelli di ciclo di vita sono soggetti a qualche incertezza. Se ne possono distinguere tre tipi principali:

1. incertezza dei dati;
2. incertezza della rappresentatività del modello;
3. incertezze dovute a incompletezza del modello.

Le incertezze sui dati sono, relativamente facili da risolvere, poiché tali incertezze possono essere espresse in un intervallo o deviazione standard. A tale scopo, esistono dei metodi statistici come il Metodo Monte Carlo, adatti per calcolare l'incertezza nei risultati di LCA.

Per quanto riguarda l'incertezza del modello, essa nasce dall'impossibilità di creare un modello che rispecchi fedelmente la realtà. In ogni studio di LCA vengono fatte delle scelte più o meno soggettive, al fine di creare il modello del sistema. Alcuni esempi di queste incertezze possono essere:

- Rappresentatività. Spesso è necessario utilizzare dati provenienti da altre fonti;
- Allocazione. Non esiste un unico modo per fare l'allocazione;
- Eventi futuri. Molti LCA vengono fatti su prodotti di lunga durata, di cui non si conosce il futuro smaltimento;
- Scelta dell'unità funzionale. È la base per il confronto dei prodotti.

Tutti questi fattori possono avere impatti significativi sui risultati e spesso non è facile gestire queste incertezze con l'approccio Monte Carlo, e in questi casi potrebbe essere necessario effettuare un'analisi di sensibilità.

Invece, l'incertezza causata dall'incompletezza del modello si riferisce a lacune inevitabili nei dati. Le cause più importanti risultano essere:

- Confini del sistema, difficoltà nella scelta di confini coerenti;
- Dati incompleti, a causa della indisponibilità.
- Mancata corrispondenza tra inventario e valutazione degli impatti.

4.5.2 Analisi di sensibilità

Il principio è quello di modificare le assunzioni e calcolare nuovamente i risultati. Con questo tipo di analisi si otterrà una migliore comprensione dell'effetto che hanno le scelte prese. Si potrà trovare che l'esito della LCA può essere pesantemente dipendente da alcune ipotesi. Questo non è un problema fintanto che le conclusioni risultano comunque stabili. In caso contrario è necessario spiegare sotto quali condizioni le conclusioni siano valide.

4.5.3 Analisi di contributo

Uno strumento importante per comprendere l'incertezza del risultato è l'analisi di contributo. Il compito di questa analisi è quello di determinare quali processi giochino un ruolo significativo sui risultati. Spesso, in alcuni studi LCA, si riscontra che sono solo alcuni processi ad influenzare i risultati finali. In questo caso l'analisi di contributo ci permette di individuarli e di focalizzare l'attenzione soltanto su di essi.

5. SOFTWARE E DATABASE

5.1 Il software SimaPro

Nel presente elaborato di tesi l'analisi del ciclo di vita è stata effettuata mediante l'impiego del software SimaPro 7.3.3, versione PhD. Tale strumento, prodotto dall'azienda olandese Prè Consultant, viene impiegato per la valutazione del ciclo di vita di prodotti, processi e sistemi, in quanto risulta conforme alle norme ISO 14040 e ISO 14044. Inoltre esso è indubbiamente uno tra i software più diffusi a livello mondiale per questi tipi di studi.

Nel software SimaPro viene fatta una distinzione tra *process* e *product stages* (Goedkoop 2008):

- I processi contengono informazioni ambientali, sociali ed economiche riguardo ai flussi in ingresso ed in uscita, come materie prime utilizzate, emissioni, impatti sociali, impatti evitati. Essi possono essere processi singoli (*unit process*) o contenerne degli altri (*system process*), e le relazioni vengono visualizzate sotto forma o di *tree* (albero) o di *network* (rete);
- Gli stadi di prodotto rappresentano le fasi del ciclo di vita in cui viene diviso il sistema:
 - a. Produzione. Include le materie prime utilizzate, l'energia e il trasporto;
 - b. Ciclo di vita. Considera l'assemblaggio, l'utilizzo o i processi di impiego che permettono di ottenere la funzione desiderata dal sistema studiato;
 - c. Fine vita. Comprende tutte le fasi di fine vita di un prodotto come il disassemblaggio, trattamento, riciclo e smaltimento, riportandone i flussi e i carichi ambientali associati;
 - d. Disassemblaggio. Descrive lo smontaggio dei componenti riportando il carico ambientale associato a tale operazione e definisce lo scenario di smaltimento dei vari flussi;
 - e. Riuso. Descrive il modo in cui i prodotti possono essere riutilizzati, riportando i relativi carichi ambientali evitati o generati, facendo anche riferimento alla fase di disassemblaggio che viene effettuato a tale scopo.

5.2 Il database Ecoinvent

Il software SimaPro contiene al proprio interno molte banche dati; supporta inoltre il database maggiormente diffuso, l'Ecoinvent; ed è proprio quest'ultimo (versione 2.0) che è stato impiegato come strumento di riferimento per la costruzione dei modelli di interesse.

L'inizio della creazione di banche dati da utilizzare durante l'analisi di inventario di studi LCA risale agli inizi degli anni '90, quando diversi istituti universitari svizzeri intrapresero tale strada. I dati che si riferiscono ad un particolare materiale o ad un processo, disponibili in questi database, spesso non coincidevano a causa della incongruenza delle fonti, pertanto il loro impiego ed campo di applicazione risultava limitato. I risultati che ne emergevano risultavano incoerenti, in quanto dipendenti dall'istituto che effettuava il lavoro, ed incompleti. Inoltre erano necessari degli sforzi notevoli per mantenere aggiornate tali banche dati, al fine di conservare la qualità degli studi LCA. Allo stesso tempo, la metodologia LCA divenne uno strumento sempre più importante per il settore industriale, necessitando pertanto di maggiore affidabilità e trasparenza (*Frischknecht et al. 2007*).

Di conseguenza, nel 1998, sotto la guida di EMPA (acronimo tedesco di *Swiss Centre for Life Cycle Inventories*) nacque l'iniziativa di unificare gli sforzi di tutti gli istituti svizzeri al fine di creare una banca dati comune, armonizzata, trasparente e di alta qualità. Il risultato di tali sforzi sfociò, nel 2003, nello sviluppo di Ecoinvent (*Hischier et al. 2002*).

Per facilitarne l'utilizzo, i dati vennero raggruppati in macro-categorie, a loro volta suddivise in micro-categorie, ad esempio:

- Energia (elettricità, petrolio, carbone, gas naturale, biomasse, biocarburanti, bioenergia, energia nucleare, fotovoltaico, eolico, biogas);
- Materiali (prodotti chimici, metalli, minerali, materie plastiche, carta);
- Gestione di rifiuti (incenerimento, discarica, trattamento acque reflue), trasporti (stradale, ferroviario, aereo, navale).

Dopo il successo del lancio di Ecoinvent nel 2003, venne fatta un'estensione e revisione dei contenuti in vista di una nuova versione nel 2007.

Con più di 2500 utenti in più di 40 Paesi, la banca dati internazionale Ecoinvent è attualmente il leader mondiale nel settore. I dati presenti, oltre ad essere utilizzati per studi di LCA, sono utili anche alla produzione di ulteriori strumenti di certificazione ambientale, quali: Dichiarazione Ambientale di Prodotto (EPD), Politica Integrata di Prodotti (IPP), Design for Environment (DFE), marchio di qualità ecologica e per altre applicazioni (*Frischknecht et al. 2007*).

PARTE SPERIMENTALE

6. ANALISI DEL CICLO DI VITA

Come accennato in precedenza nella parte introduttiva, lo strumento scientifico impiegato al fine di analizzare e porre a confronto scenari alternativi di produzione di acroleina è la *Valutazione del Ciclo di Vita*, o Life Cycle Assessment. Pertanto, nella seguente parte sperimentale verrà descritta in dettaglio ciascuna delle fasi che caratterizzano l'intera metodologia, motivando ogni assunzione e decisione con argomentazioni rigorosamente scientifiche.

6.1 Definizione di obiettivi e scopi

L'obiettivo di questo elaborato di Tesi è quello di analizzare, mediante applicazione della metodologia LCA, processi appartenenti al settore chimico-industriale; in particolare, il target dello studio si è concentrato sulla produzione di acroleina, indagando gli impatti ambientali e sull'uomo associati all'intero ciclo produttivo. Sono state poste a confronto due vie di sintesi alternative sviluppate industrialmente: il processo tradizionale da propilene e quello alternativo da glicerolo. I motivi che hanno portato ad effettuare questo studio sono l'importanza dell'acroleina come intermedio chimico, in particolare per la produzione di acido acrilico e metionina, e la volontà di confrontare i carichi ambientali di un processo tradizionale, con quelli associati ad uno alternativo, che utilizza un sottoprodotto come materia prima.

6.2 Definizione dei confini del sistema

Come già accennato in precedenza, questo lavoro si articola su due livelli. Il primo, meno dettagliato, rappresenta un'analisi *LCA parziale*, in cui entrambe le materie prime, propilene e glicerolo, vengono considerati come *black boxes*. Il modello in questione non conteggia i flussi di materia, energia e rifiuti che caratterizzano le fasi di produzione e di purificazione delle due materie prime. Come già detto nella parte introduttiva il glicerolo viene comunemente ottenuto come sottoprodotto dei processi di trans-esterificazione e di idrolisi di trigliceridi. Pertanto questo primo livello di studio si riferisce proprio alla situazione in cui si produca acroleina partendo da feedstock (glicerolo e propilene) disponibili sul mercato, per i quali non sono previsti ulteriori stadi di trattamento e di purificazione. Come è semplice immaginare, questo primo livello dà una visione semplificata dello scenario globale, molto più articolato e complesso. Di fatti, esso risulta applicabile a sistemi che prevedano un'ampia produzione di glicerolo di scarto, contrariamente non risulta ottimale per produzioni più limitate.

Per questo motivo, il secondo livello è consistito in un ampliamento dei confini di sistema, introducendo un secondo livello di studio (*LCA estesa*) nel quale vengono incluse anche le fasi a monte della produzione delle materie prime. Di conseguenza il confronto non risulta più su due vie di sintesi, bensì su tre:

1. Produzione di acroleina da propilene, ottenuto tramite steam cracking;
2. Produzione di acroleina da glicerolo, ottenuto come sottoprodotto della sintesi di biodiesel (trans-esterificazione di oli vegetali);
3. Produzione di acroleina da glicerolo ottenuto come sottoprodotto della sintesi di acidi grassi da sego animale (idrolisi di trigliceridi).

L'ampliamento dei confini di sistema porta ad un'analisi *LCA from cradle to gate* (dalla culla al cancello), in quanto lo studio viene eseguito dalla fase di produzione delle materie prime (propilene e glicerolo) fino all'ottenimento del prodotto (acroleina), escludendo le fasi di trasporto e di impiego di quest'ultimo al di fuori dell'impianto produttivo.

6.2.1 Confini del sistema: *LCA parziale*

Come già descritto nel paragrafo precedente, il primo livello di studio si prefigge di analizzare e porre a confronto i due scenari nei confini limitati. Per quel che riguarda la via di sintesi tradizionale vengono inclusi nei confini di sistema (Figura 6.1) tutti i contributi relativi alla produzione di acroleina tramite ossidazione parziale di propilene, quest'ultimo considerato come *black box*. In particolare, sono inclusi nel modello tutti gli input ed output di materia prima ed energia necessari allo svolgimento della reazione, i contributi dovuti all'impianto ed al trasporto di intermedi. Inoltre nella modellazione viene considerato lo scambio termico del processo (recupero di elettricità e calore), il recupero energetico del propilene non reagito e l'estrazione di materie prime che portano alla sintesi del catalizzatore.

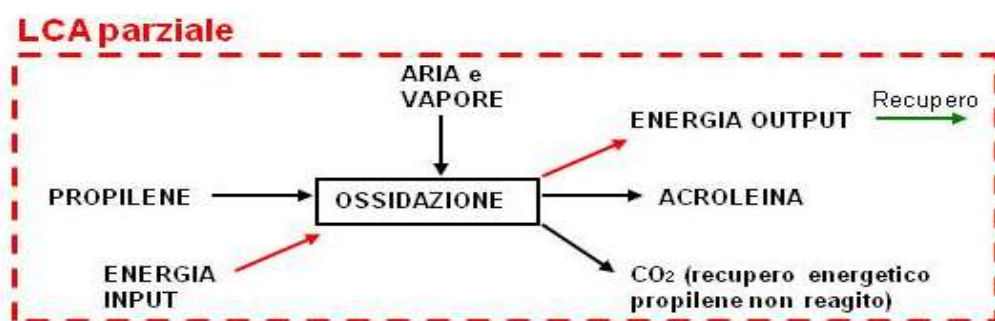


Figura 6.1: Confini del sistema per la sintesi di acroleina da propilene (via tradizionale), LCA parziale.

Analogamente allo scenario da propilene, anche nello scenario alternativo vengono tralasciati i processi a monte della sintesi della materia prima. Il modello include tutti i flussi in ingresso

ed uscita di materia ed energia per la disidratazione di glicerolo ad acroleina, i contributi di trasporto di intermedi e quelli di impianto, lo scambio termico ed il recupero energetico del glicerolo non reagito e l'estrazione di materie prime per l'assemblaggio del sistema catalitico (Figura 6.2).

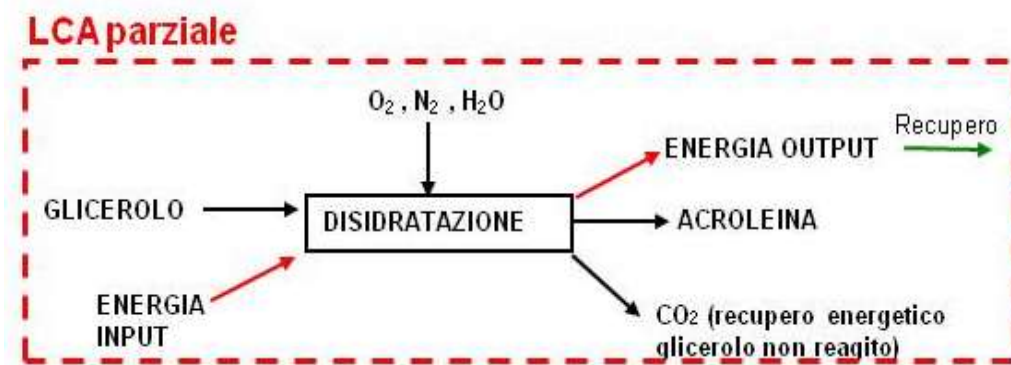


Figura 6.2: Confini del sistema per la sintesi di acroleina da glicerolo (via alternativa), LCA parziale.

6.2.2 Confini del sistema: LCA estesa

Nel secondo livello di studio, oltre agli stadi di sintesi di acroleina precedentemente descritti, i confini di sistema vengono allargati anche alle fasi a monte di produzione delle due materie prime: propilene (tramite *steam cracking*) e glicerolo (tramite idrolisi di sego o trans-esterificazione di oli). Di conseguenza, gli scenari a cui fare riferimento non sono più due come nella *LCA parziale*, ma tre. Il primo riguarda la sintesi di acroleina da propilene. In questo caso i confini di sistema (Figura 6.3) vengono allargati alla fase di sintesi di propilene includendo la fase di distillazione di petrolio e quella di cracking.

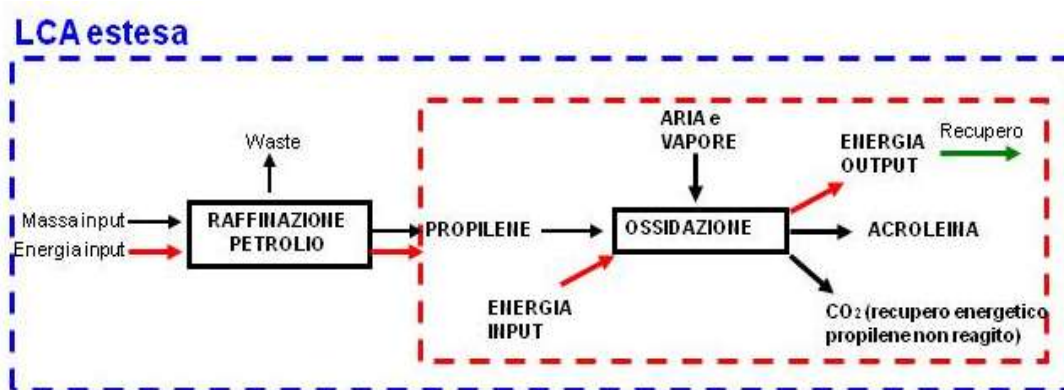


Figura 6.3: Confini del sistema per la sintesi di acroleina da propilene (via tradizionale), LCA estesa.

Il secondo ed il terzo scenario riguardano la sintesi di acroleina da glicerolo ottenuto come sottoprodotto principale dei processi di trans-esterificazione di oli, per l'ottenimento di biodiesel, e di idrolisi di sego per l'ottenimento di acidi grassi. Anche in questo caso i confini

dei due sistemi, oltre ad includere il processo di disidratazione per l'ottenimento di acroleina, si allargano includendo i processi che producono glicerolo. In particolare nel caso di glicerolo ottenuto come sottoprodotto nella reazione di trans-esterificazione (Figura 6.4a) il modello include le fasi di coltivazione della biomassa e di estrazione dell'olio, i consumi energetici e di massa per la reazione di trans-esterificazione e per le fasi di purificazione del prodotto (biodiesel) e del sottoprodotto (glicerolo).

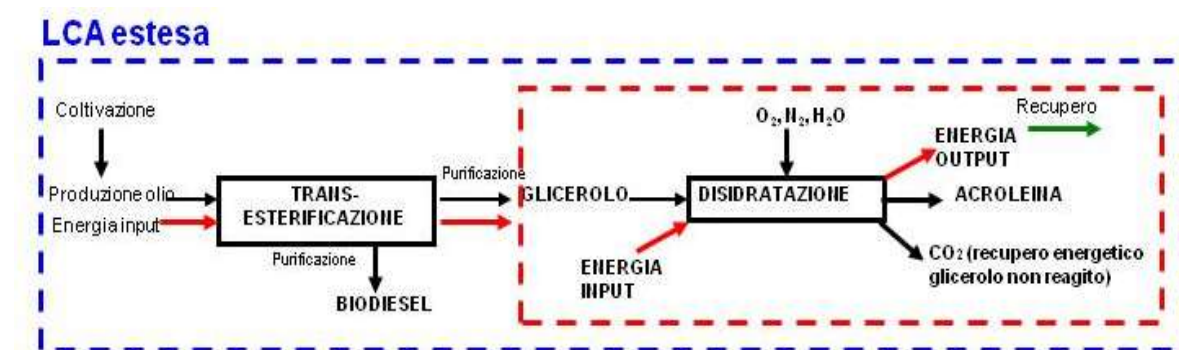


Figura 6.4a: Confini del sistema per la sintesi di acroleina da glicerolo (via alternativa) ottenuto da trans-esterificazione di oli vegetali, LCA estesa.

Analogamente al caso precedente, lo scenario in cui il glicerolo è ottenuto come sottoprodotto della reazione di idrolisi di trigliceridi (Figura 6.4b) include l'allevamento dell'animale, il dispendio energetico per l'estrazione del sego, i flussi in massa ed energia coinvolti nella reazione di idrolisi e nelle purificazioni del prodotto (acidi grassi) e del sottoprodotto (glicerolo).

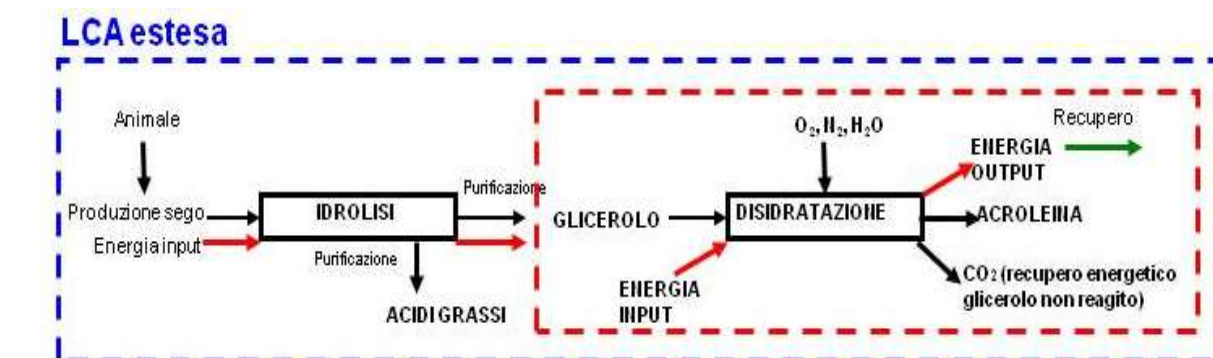


Figura 6.4b: Confini del sistema per la sintesi di acroleina da glicerolo (via alternativa) ottenuto da idrolisi di trigliceridi, LCA estesa.

Maggiori dettagli circa le scelte fatte in fase di creazione dei modelli vengo riportate in dettaglio nel paragrafo dedicato all'analisi di inventario.

Non è semplice attribuire dei confini temporali a questo lavoro, in quanto le informazioni utilizzate derivano da fonti differenti. La maggior parte dei dati contenenti le specifiche di processo sono stati presi da brevetti pubblicati nel periodo temporale compreso tra il 2007 ed il 2013, mentre quelli relativi ai consumi di materia ed energia per le reazioni di idrolisi e trans-esterificazione sono stati forniti da aziende operanti nel settore.

6.3 Definizione dell'unità funzionale

Facendo riferimento allo scopo dello studio, si è scelta come unità funzionale *1 kg di acroleina* prodotta, ciò permette di riferire tutti gli input ed output di ogni sistema ad una stessa unità di riferimento, garantendo così un confronto univoco tra i vari scenari indagati.

Spesso si verifica che molti processi producano più di una funzione o output, rendendo perciò necessario effettuare un'allocazione per distribuire uniformemente il carico ambientale. In questo caso, non essendoci sottoprodotti importanti nella sintesi di acroleina, si evita questa fase e si considera che il propilene ed il glicerolo non reagiti vengano bruciati e convertiti in CO₂.

7. ANALISI DI INVENTARIO

La fase successiva alla definizione dei confini di sistema e dell'unità funzionale rappresenta lo stadio più dispendioso in termini temporali dell'intera metodologia di analisi del ciclo di vita: l'analisi di inventario. In particolare è stata eseguita un'analisi di inventario di ciascuno scenario impiegato nello studio, modellando cioè i processi di sintesi dell'acroleina.

Di seguito, per una più semplice comprensione, verranno descritti separatamente gli aspetti che distinguono la produzione da propilene e quella alternativa da glicerolo ed i relativi livelli di studio (parziale ed esteso); mentre saranno presentati in un unico paragrafo gli aspetti comuni ad ogni scenario.

7.1 Via di sintesi tradizionale

Come descritto precedentemente nel paragrafo 5.2, alcune informazioni utili alla modellazione degli scenari sono state estrapolate dai processi già presenti nel database Ecoinvent 2.0. Tuttavia, in prima approssimazione, a causa della mancanza di un processo di default che descriva la produzione di acroleina, è stato scelto come base di partenza per la modellazione il processo di produzione di acido acrilico da propilene *Acrylic acid, at plant/RER U*, già presente nel database Ecoinvent. Tale scelta è giustificata dal fatto che l'acroleina rappresenta l'intermedio chiave durante l'ossidazione dell'olefina ad acido. In particolare, sono state impiegate tutte le informazioni di default riguardanti i consumi energetici della fase produttiva (in quanto sia la temperatura che la pressione di processo posso ritenersi simili a quelle in gioco nella produzione di acido acrilico), i trasporti medi, il consumo di acqua ed ausiliari chimici necessari allo stoccaggio (idrochinone) e l'infrastruttura impianto chimico. Diversamente, per quanto riguarda le informazioni relative agli input ed output di processo (materia prima, catalizzatore e recuperi energetici) sono state ricavate attraverso i bilanci di massa ed energia effettuati sulla base delle specifiche di processo di seguito riportate:

- $T = 350^{\circ}\text{C}$ (temperatura media; *Arntz et al. 2012*);
- $P = 200 \text{ kPa}$ (pressione media; *Arntz et al. 2012*);
- Rapporti molari: propilene/aria = 0.125; propilene/vapore = 0.286 (*Arntz et al. 2012*);
- Massa di vapore per la purificazione di acroleina/kg di acido acrilico prodotto = 3.74kg (*Holman et al. 2009*);
- Catalizzatore: si è ipotizzato un consumo medio di catalizzatore pari a 0.3 g / kg di acroleina (*ACTED- Consultants 2005*). In particolare il sistema catalitico impiegato in

tale modello è caratterizzato dalla seguente formula bruta: $\text{Mo}_{12} \text{Fe}_{0.6} \text{Bi}_{1.0} \text{Co}_{3.3} \text{Ni}_{3.3} \text{B}_{0.2} \text{K}_{0.1} \text{Na}_{0.1} / \text{Si}_{24} \text{O}_x$ (Arntz *et al.* 2012). Successivamente, nella sezione dedicata agli aspetti comuni di ciascuno scenario, verrà descritto in dettaglio le modalità con cui esso è stato introdotto nel modello;

- Conversione di propilene 98%; resa di acroleina 90% (Arntz *et al.* 2012).

Pertanto, prendendo come base il processo di default, sono stati modellati due nuovi scenari relativi alla via di sintesi tradizionale: il primo parziale ed il secondo riferito al grado esteso, la cui unica differenza riguarda la scelta dei confini del sistema, includendo nel secondo livello anche la fase a monte di estrazione e sintesi della materia prima. Per questo motivo, al fine di modellare il livello esteso è stato necessario introdurre nella simulazione la produzione di propilene via *steam cracking*. Ciò è stato possibile prendendo come riferimento il processo già presente come default nel database Ecoinvent 2.0: *Propylene, at plant/RER U* (dove la sigla *RER* sta ad indicare la provenienza dei dati da una media europea, mentre la lettera *U* indica che si tratta di un'unità di processo), il quale si riferisce alla produzione di 1 kg di propilene via steam cracking della nafta.

7.2 Via di sintesi alternativa

Anche in questo caso, a causa della mancanza di informazioni, gli scenari da glicerolo sono stati modellati sulla base del processo di produzione di acido acrilico, mantenendo invariate le informazioni da default riguardanti i consumi energetici della fase produttiva, i trasporti medi, il consumo di acqua ed ausiliari chimici necessari allo stoccaggio (idrochinone) e l'infrastruttura impianto chimico.

Come nel caso precedente, le informazioni riguardanti input, output, recuperi e catalizzatore sono state modellate impiegando le informazioni di processo qui sotto elencate:

- $T = 280^\circ\text{C}$ (Liu *et al.* 2012);
- $P = 101 \text{ kPa}$ (Liu *et al.* 2012);
- Rapporti molari: glicerolo/ $\text{O}_2 = 1.461$; glicerolo/ $\text{N}_2 = 0.404$; glicerolo/ $\text{H}_2\text{O} = 0.075$ (Magatani *et al.* 2013);
- Massa di vapore per la purificazione di acroleina/kg di acido acrilico prodotto = 3.74kg (Holman *et al.* 2009);
- Catalizzatore: è stato assunto che il quantitativo rimanga invariato rispetto allo scenario precedente, 0.3 g di eteropoliacido supportato/ kg di acroleina: $\text{H}_4\text{SiW}_{12} / \text{TiO}_2$ (Atia *et al.* 2008; Yong Tae Kim *et al.* 2010; Magatani *et al.* 2013);

- Conversione di glicerolo 100%; resa di acroleina 79% (Magatani et al. 2013).

Come già accennato attraverso tali dati è stato possibile completare la modellazione, determinando tutti i flussi di materia ed energia in ingresso ed uscita dall'impianto di produzione di acroleina da glicerolo.

Successivamente, per la creazione del livello esteso sono stati ipotizzati due alternative per la produzione di glicerolo: il processo di trans-esterificazione e quello di idrolisi. Di seguito vengono riportate in dettaglio le assunzioni fatte in fase di modellazione.

7.2.1 Trans-esterificazione di oli

In linea con quanto riportato precedentemente nei confini di sistema (Figura 6.4 a), si è proceduto come segue alla modellazione dello scenario di sintesi di acroleina da glicerolo, quest'ultimo ottenuto come sottoprodotto nella trans-esterificazione di oli vegetali. In primo luogo sono state introdotte le fasi di coltivazione di biomassa e di produzione di olio. La prima procedura è stata quella di verificare i maggiori produttori di biodiesel a livello mondiale. Da letteratura (*BP Statistical Review of World Energy, June 2012*) emerge che la maggior produzione al 2011 sia stata quella europea. Pertanto assumendo che la materia prima di partenza maggiormente impiegata in Europa sia la colza (*Dauriat & Gnansounou 2007*), le simulazioni delle fasi di coltivazione e produzione di olio sono state eseguite impiegando il processo presente in database *Rape oil, at oil mill/CH U*. Il quantitativo da inserire (in massa) è stato calcolato sulla base dell'ammontare (in kg) di biodiesel necessario alla produzione dei chilogrammi di glicerolo consumati per kg di acroleina (unità funzionale). Ciò è stato possibile in quanto il rapporto tra olio e biodiesel prodotto è circa 1:1 in massa (*Christoph et al. 2012*). Successivamente, è stato introdotto nella modellazione il processo di trans-esterificazione, includendo come input i reagenti necessari allo svolgimento della reazione (metanolo ed idrossido di potassio), i consumi energetici e di trasporto e l'infrastruttura impianto di trans-esterificazione. Come output sono state considerate le emissioni in aria di calore dissipato e di CO₂ da bilancio in massa. Il prodotto (biodiesel) ed il sottoprodotto (glicerolo) ottenuti dalla trans-esterificazione dell'olio di colza debbono necessariamente subire delle fasi di purificazione per consentirne l'utilizzo. Purtroppo non si dispone ancora di dati primari riguardanti queste fasi, pertanto sono stati utilizzati in prima approssimazione dei dati provenienti da altre fonti.

In primo luogo, per le fasi di concentrazione di glicerolo (dal 25% all' 85%) e di distillazione ad ottenere glicerina (grado di purezza del 99.5%) si è assunto un consumo di acqua simile a quello impiegato nello scenario descritto nel paragrafo successivo (per la modellazione si è

scelto il processo *Water, cooling, unspecified natural origin/m³*); mentre il dispendio energetico è stato estrapolato da letteratura (*Sheehan et al. 1998*) e riportato nel modello come *Heat, unspecific, in chemical plant/RER U*.

Per quanto riguarda i consumi relativi alla fase di purificazione del biodiesel, non avendo a disposizione dati primari, è stata effettuata una stima basandosi su quelli utilizzati per il glicerolo.

Come già riportato precedentemente nel testo, l'elevata produzione ed i costi di purificazione del glicerolo grezzo ha costretto le aziende a smaltirlo attraverso incenerimento (*Katryniok et al. 2009*). Pertanto il suo impiego come materia prima per la sintesi di acroleina eviterebbe la sua combustione. Ciò è stato tradotto nel modello come impatto evitato in termini di evitata combustione di glicerolo (valore energetico di 38.98 MJ, calcolato dal PCI medio). Parallelamente, la produzione di biodiesel evita l'estrazione di un analogo quantitativo in massa di Diesel (*Diesel, at refinery/RER U*), anche in questo caso introdotto nel modello come impatto evitato.

7.2.2 Idrolisi di trigliceridi

Sulla base dei confini di sistema definiti precedentemente in Figura 6.4 b, è stato possibile modellare lo scenario di sintesi di acroleina da glicerolo, quest'ultimo ottenuto come sottoprodotto della reazione di idrolisi di sego animale.

Differentemente dallo scenario precedentemente descritto, la modellazione del processo di idrolisi di trigliceridi è stata eseguita impiegando dati direttamente forniti dall'azienda SO.G.I.S. Industria Chimica S.p.A. Inizialmente è stata considerata la produzione di sego, la quale comporta inevitabilmente consumi energetici ed in massa. In questo caso è stato preso come riferimento il processo già presente in database come default: *Tallow, at plant/CH U*. Sulla base dei dati di produzione aziendali (ogni 100 t di sego si producono circa 9 t di glicerolo e 88 t di acidi grassi) e della massa molecolare media del sego (calcolata attraverso il procedimento riportato in: www.web.cals.uidaho.edu/biodiesel/tools-for-producers/triglyceride-molecular-weight-calculator/) è stato determinato il quantitativo da inserire nel modello. Tuttavia, il processo di default per la produzione di sego non include flussi di massa in entrata, poiché il grasso animale viene considerato come scarto. Pertanto, al fine di mantenersi in una posizione conservativa e non dare valore di impatto nullo alla materia prima di partenza, è stato attribuito al sego un impatto proporzionale al suo valore economico, comparando il suo costo con quello della carne di bovino. Tale operazione è stata eseguita attraverso un'allocazione economica: il fattore di allocazione, ottenuto dal rapporto

tra il prezzo all'ingrosso del sego (*fonte:www.gov.uk/government/uploads/system/.../tallow-review.pdf*) e quello della carne di manzo (*Hahn 2013*), è stato moltiplicato per i kg di sego ottenuti dal bilancio di massa. Tale valore è stato successivamente inserito nel modello come *Beef (farm type 23)*.

La fase successiva, è stata quella di considerare la reazione di idrolisi dei trigliceridi, la quale implica necessariamente consumi di acqua di raffreddamento (*Water, cooling, unspecified natural origin/m³*), vapore (*Steam, for chemical processes, at plant/RER U*) ed elettricità (*Electricity, medium voltage, production UCTE, at grid/UCTE U*). Il glicerolo e gli acidi grassi, ottenuti rispettivamente come prodotto e sottoprodotto della reazione, devono poi essere purificati. Pertanto, il modello include al suo interno anche tutti i consumi di risorse ed energia (elettricità e calore) necessarie alla purificazione del glicerolo (concentrazione e successiva distillazione). Di seguito, in Tabella 7.1, vengono riassunti i valori introdotti.

Concentrazione glicerolo (20% → 85%)		
Water, cooling, unspecified natural origin/m ³	m ³	0.125
Steam, for chemical processes, at plant/RER U	kg	1.643
Distillazione glicerolo (85% → 99.5%)		
Water, cooling, unspecified natural origin/m ³	m ³	0.374
Steam, for chemical processes, at plant/RER U	kg	5.354
Electricity, medium voltage, production UCTE, at grid/UCTE U	kWh	0.094

Tabella 7.1: Consumi purificazione glicerolo.

Inoltre, il modello include il processo di purificazione degli acidi grassi con i relativi consumi di acqua di raffreddamento (*Water, cooling, unspecified natural origin/m³*), vapore (*Steam, for chemical processes, at plant/RER U*) e di elettricità (*Electricity, medium voltage, production UCTE, at grid/UCTE U*) ad esso associati.

La produzione di acidi grassi dalla reazione di idrolisi permette di introdurre come impatto evitato la produzione degli stessi da biomassa (*Fatty acids, from vegetarian oil, at plant/RER U*), in quantitativo pari a quello ottenuto dal bilancio di massa.

7.3 Aspetti comuni ad ogni scenario

In questo paragrafo verranno riportate le assunzioni e le procedure adottate per la modellazione degli aspetti comuni a ciascuno scenario.

7.3.1 Catalizzatore

Nella modellazione dei sistemi catalitici sono state fatte delle assunzioni sulla base delle informazioni riportate nei brevetti. Questo è dovuto all'impossibilità di rintracciare dati primari riguardanti i catalizzatori, poiché essi rappresentano il *know-how* aziendale. Negli scenari creati non è stato preso in considerazione il recupero di catalizzatore, a causa della mancanza di informazioni a riguardo, tuttavia si ipotizza che gli impatti derivanti da questa fase non incidano significativamente sul complessivo.

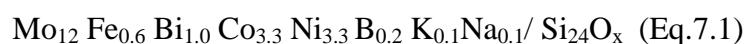
7.3.1.1 Quantitativo e modellazione del catalizzatore

Il quantitativo di catalizzatore impiegato nel modello è stato stimato a 0.3 g catalizzatore/ kg acroleina. Tale informazione è stata estrapolata sulla base di informazioni riportate in letteratura (ACTED- Consultans 1995) .

Molti studi pubblicati riguardanti analisi di LCA applicata a processi chimici, trascurano la modellazione dei processi relativi al sistema catalitico; ciò è causato dalla riservatezza delle aziende nel trattare tali informazioni.

Nel modello è stata considerata l'estrazione delle materie prime per la fabbricazione del catalizzatore, mentre le informazioni relative all'assemblaggio e sintesi sono state in prima approssimazione trascurate e considerate influenti ai fini dell'analisi.

Come esempio viene di seguito riportato il catalizzatore utilizzato per gli scenari relativi alla via di sintesi tradizionale da propilene. La composizione del bismuto molibdato è la seguente (Eq.7.1):



Dal peso atomico di ogni singolo elemento è stato possibile determinare la massa molecolare totale del sistema, utilizzata per la valutazione delle percentuali di ogni elemento. Ad esempio, nel caso del molibdeno, possiamo scrivere (Eq.7.2):

$$\% \text{ Mo} = \frac{MA_{\text{Mo}} \cdot 12}{MM_{\text{Cat}}} \quad (\text{Eq.7.2})$$

dove MA_{Mo} indica la massa atomica del Molibdeno, il valore numerico rappresenta il pedice dell'elemento nella formula relativa alla composizione (Eq.7.1) e MM_{Cat} la massa molecolare totale del catalizzatore. Applicando l'Eq.7.2 ad ogni elemento, è stato possibile calcolare il

quantitativo in g di ciascuno di essi moltiplicando ciascuna percentuale per la massa di catalizzatore.

7.3.2 Emissioni in aria

Come emissioni in aria dirette, legate cioè al processo di produzione di acroleina, sono stati considerati esclusivamente gli output già presenti in database per il processo preso come riferimento: la dispersione di calore (Heat, waste) e l'emissione di CO₂ dovuta alla combustione totale (efficienza del 100%) della materia prima non reagita. Tuttavia i valori presenti sono stati opportunamente modificati sulla base dei bilanci di massa specifici per ogni processo considerato.

7.3.3 Recupero

Ai fini della rappresentatività del modello, sono stati inclusi nei confini di sistema i recuperi energetici e di materia, calcolati attraverso bilanci di massa ed energia e rapportati all'unità funzionale di riferimento (1 kg di acroleina). Sono stati introdotti nel modello sotto forma di impatti evitati, in quanto vengono stimati con un segno negativo nella scala degli impatti globali, poiché evitano ulteriori estrazioni e consumi di sostanze ed energia.

I recuperi di materia sono stati analizzati caso per caso nei paragrafi precedenti, mentre il principio di determinazione del recupero energetico è comune ad ogni scenario e viene di seguito riportato.

7.3.3.1 Recupero di energia

Per determinare il calore scambiato in impianto è stato eseguito un bilancio entalpico secondo l'Equazione 7.3:

$$\sum_{i=1}^n \dot{m}_i^{(e)} \cdot \tilde{C}p_i^{(e)} \cdot (T^{(e)} - T^{(SR)}) - \sum_{i=1}^n \dot{m}_i^{(u)} \cdot \tilde{C}p_i^{(u)} \cdot (T^{(u)} - T^{(SR)}) - \dot{Q}_r + \dot{Q}_s = 0 \quad (\text{Eq.7.3})$$

Con:

\dot{m}_i = moli del componente i-esimo in input (e) ed output (u) al sistema;

$\tilde{C}p_i$ = capacità termica del componente i-esimo in input (e; a 25°C) ed output (u; a 350°C per l'ossidazione parziale e 280°C per la disidratazione);

T = temperatura in input (e) ed output (u) al sistema;

$T^{(SR)}$ = temperatura dello stato di riferimento (0°C).

Inoltre:

$$\dot{Q}_r = \dot{m}_C \cdot \Delta_r \tilde{H}$$

\dot{m}_C = moli di sostanza organica reagita;

$\Delta_r \tilde{H}$ = calore di reazione.

$$\dot{Q}_s = \dot{m}_{H_2O} \cdot \tilde{C}p_{H_2O} \cdot T_{H_2O}^{(u)} - T_{H_2O}^{(e)}$$

\dot{m}_{H_2O} = moli di acqua nello scambiatore;

$\tilde{C}p_{H_2O}$ = calore specifico dell'acqua nello scambiatore;

T_{H_2O} = temperatura dell'acqua in input (e) ed output (u) allo scambiatore.

Una volta calcolato il calore di reazione è possibile determinare il calore scambiato applicando semplicemente l'Eq.7.3. Per ciascuno scenario si è deciso di considerare che soltanto la metà del calore scambiato venga effettivamente recuperata, mentre l'altro 50% verrà dissipato sotto forma di perdite di calore. Si ipotizza pertanto che i recuperi energetici in impianto avvengano sotto forma di energia termica ed elettrica, per questo motivo la percentuale di calore recuperata (50%) è stata a sua volta divisa a metà tra calore (inserito nella modellazione come *Heat, unspecific, in chemical plant/RER U*) ed energia elettrica (inserita come *Electricity, production mix US/US U*). Quest'ultima è stata stimata assumendo un'efficienza di trasformazione energetica del 31% (Domènech et al. 2002).

8. VALUTAZIONE DEGLI IMPATTI

Come precedentemente riportato nel capitolo dedicato alla descrizione della metodologia LCA, nella fase di valutazione degli impatti vengono elaborati i dati raccolti durante l'analisi di inventario, attribuendo ad essi effetti sull'ambiente e sull'uomo, quantificabili in termini di categorie di impatto intermedio (*midpoint*) e categorie di danno al recettore (*endpoint*).

I risultati relativi ai vari scenari considerati verranno presentati di seguito attraverso l'uso di istogrammi e tabelle.

8.1 Categorie e metodo di valutazione degli impatti

Il metodo di analisi impiegato in questo studio è il ReCiPe 2008 (versione 1.07). Esso, come già ampiamente descritto nel paragrafo dedicato, è in grado di analizzare i carichi ambientali associati ad ogni scenario e di classificarli in opportune categorie di impatto.

Il livello midpoint prevede un totale di 18 categorie di impatto, tuttavia ne sono state selezionate solo alcune ritenute più attinenti alle finalità dello studio. Di seguito saranno descritte in dettaglio:

- *Cambiamento climatico (Climate change)*, suddiviso in danno alla salute umana (misurato in DALYs, *Disability-Adjusted Life Years*) e danno all'ecosistema (esprimendo la perdita di biodiversità come la frazione di specie scomparsa per anno).
- *Formazione di particolato atmosferico (particulate matter formation)*. In questo caso studio, il particolato prodotto è di origine antropica, in quanto derivante da processi di combustione industriale. Un'ulteriore distinzione può essere fatta in base alla dimensione del materiale particolato, che ne determina l'entità del danno sulla salute umana. In particolare, viene presa in considerazione sia la frazione grossolana (PM₁₀), la quale rappresenta un complesso insieme di sostanze organiche ed inorganiche con dimensione uguale o inferiore a 10 µm in grado di raggiungere le parti alte del sistema respiratorio ed i polmoni, sia quella fine (PM_{2.5}) più pericolosa della precedente (*van Zelm et al. 2012*). La potenziale formazione di particolato viene espressa in kg di PM₁₀ equivalenti.
- *Tossicità (Toxicity)*. Tale categoria è divisa in più sottocategorie, tra di esse quelle considerate nello studio sono la *tossicità umana* e l'*ecotossicità terrestre*. Il fattore di caratterizzazione per la tossicità umana e l'ecotossicità tiene conto sia della persistenza ambientale della sostanza chimica (*fate*), che dell'accumulo nella catena alimentare umana (*exposure*), oltre alla tossicità intrinseca (*effect*). Il destino e

l'esposizione possono essere calcolati mediante modelli multimediali, mentre gli effetti sono determinati in base a dati sulla tossicità per essere umani ed animali.

- *Consumo di metalli (Metal depletion)*. La banca dati di riferimento per questo metodo è la *US Geological Survey*, la quale racchiude le informazioni di oltre 300 miniere americane. Il danno per questa categoria è definito come i costi che la società è costretta a pagare come risultato di un'estrazione. Tale somma viene calcolata moltiplicando l'aumento del prezzo della risorsa per l'ammontare di risorsa estratta in un certo periodo di tempo. Il fattore di caratterizzazione corrispondente è il *Mineral Depletion Potential* (MDP), espresso come kg di Fe equivalente (*Goedkoop et al. 2012*).
- *Consumo di combustibili fossili (Fossil depletion)*. La categoria fa riferimento al consumo di combustibili di origine fossile, stimando il danno in termini di incremento dei costi associati ad una diminuzione delle riserve. Il fattore di caratterizzazione utilizzato è il *Fossil Depletion Potential* (FDP), espresso come kg di petrolio equivalente per kg o m³ di sostanza consumata.
- *Uso di suolo (Land use)*. Essa si riferisce al danno agli ecosistemi dovuto all'effetto dell'occupazione e trasformazione di terreno. Spesso entrambi i meccanismi possono essere combinati, in quanto l'occupazione può precedere una trasformazione o viceversa. Può essere suddivisa in sottocategorie, quali: *occupazione di suolo agricolo (agricultural land occupation)*, *occupazione di suolo urbano (urban land occupation)* e *trasformazione di suolo naturale (natural land transformation)*. Il fattore di caratterizzazione, in tutti tre i casi, è la porzione di area agricola/ urbana/ naturale occupata/trasformata (in m²) per gli anni di occupazione.

8.2 Valutazione del danno

8.2.1 Valutazione del danno LCA parziale

Categoria d'impatto	Unità	Acroleina da propilene (sintesi tradizionale)	Acroleina da glicerolo (sintesi alternativa)
Trasformazione di suolo naturale	specie·anno	8.17E-10	4.17E-10
Occupazione di suolo urbano	specie·anno	9.36E-11	5.88E-11
Occupazione di suolo agricolo	specie·anno	1.81E-10	1.52E-10
Ecotossicità terrestre	specie·anno	3.35E-11	1.66E-11
Cambiamento climatico - Ecosistemi	specie·anno	2.39E-08	1.13E-08
Formazione di particolato	DALY	4.74E-07	2.41E-07
Tossicità umana	DALY	2.53E-07	1.83E-07
Cambiamento climatico -Salute Umana	DALY	4.22E-06	2.00E-06
Consumo di combustibili fossili	\$	1.42E-01	7.07E-02
Consumo di metalli	\$	7.78E-03	7.41E-03

Tabella 8.1: Categorie d'impatto degli scenari di produzione di acroleina, caratterizzazione, LCA parziale.

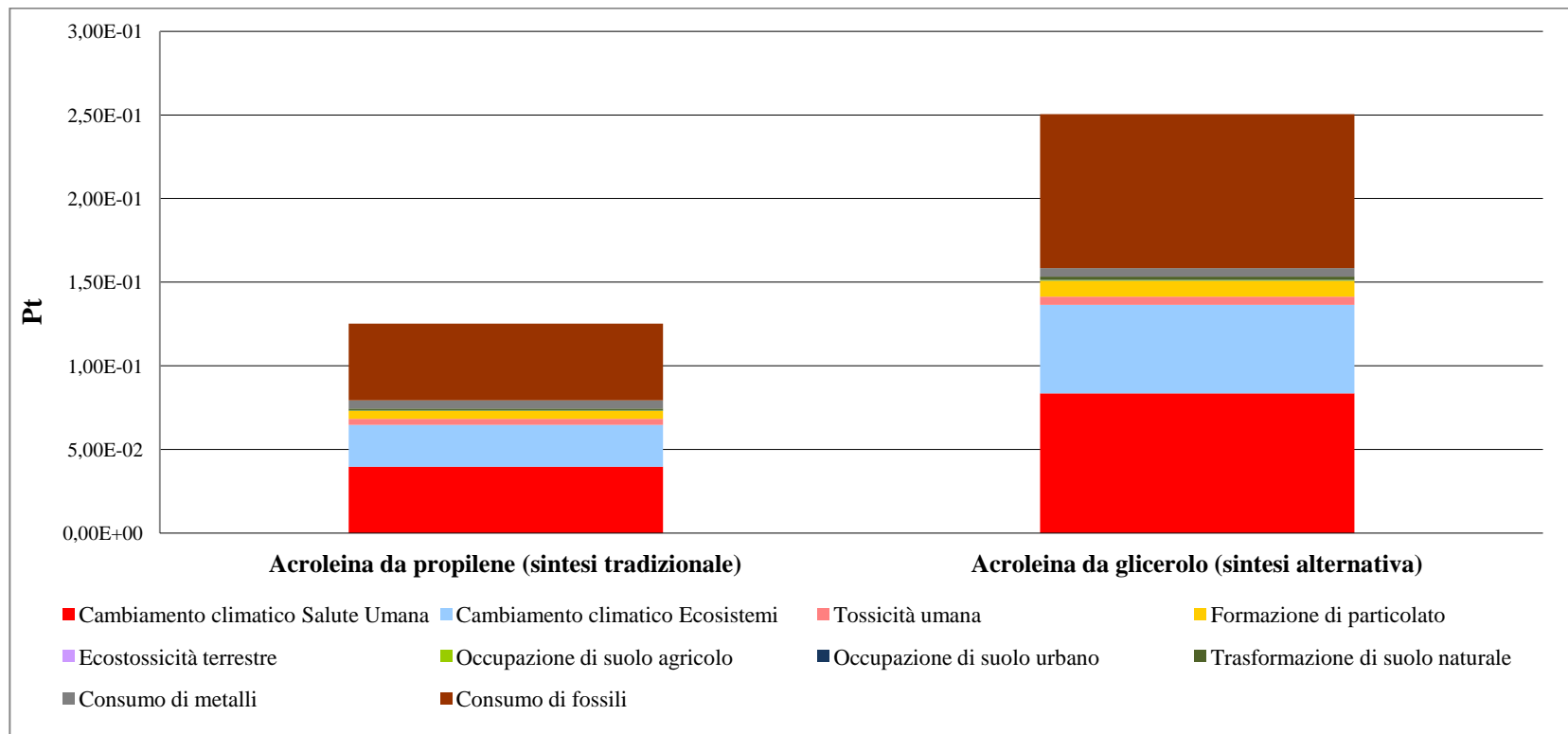


Figura 8.1: Confronto degli scenari di produzione di acroleina, punteggio singolo, LCA parziale.

Categoria d'impatto	Unità	Acroleina da propilene (sintesi tradizionale)	Acroleina da glicerolo (sintesi alternativa)
Cambiamento climatico - Salute Umana	Pt	3.96E-02	8.36E-02
Cambiamento climatico - Ecosistemi	Pt	2.50E-02	5.28E-02
Tossicità umana	Pt	3.61E-03	5.02E-03
Formazione di particolato	Pt	4.78E-03	9.38E-03
Ecotossicità terrestre	Pt	3.66E-05	7.39E-05
Occupazione di suolo agricolo	Pt	3.36E-04	3.99E-04
Occupazione di suolo urbano	Pt	1.30E-04	2.07E-04
Trasformazione di suolo naturale	Pt	9.21E-04	1.80E-03
Consumo di metalli	Pt	4.82E-03	5.06E-03
Consumo di combustibili fossili	Pt	4.59E-02	9.21E-02

Tabella 8.2: Categorie d'impatto degli scenari di produzione di acroleina, punteggio singolo, LCA parziale.

8.2.2 Valutazione del danno LCA estesa

Categoria d'impatto	Unità	Acroleina da propilene	Acroleina da glicerolo - processo di transesterificazione	Acroleina da glicerolo - processo di idrolisi (SOGIS)
Trasformazione di suolo naturale	specie·anno	4.17E-10	-3.54E-08	-2.02E-08
Occupazione di suolo urbano	specie·anno	5.98E-11	3.96E-08	-4.55E-08
Occupazione di suolo agricolo	specie·anno	1.52E-10	2.35E-06	-8.30E-07
Ecotossicità terrestre	specie·anno	1.69E-11	4.56E-07	-1.75E-06
Cambiamento climatico - Ecosistemi	specie·anno	2.08E-08	4.06E-07	9.22E-08
Formazione di particolato	DALY	5.13E-07	2.73E-05	-4.49E-06
Tossicità umana	DALY	1.88E-07	3.57E-06	-9.97E-06
Cambiamento climatico - Salute Umana	DALY	3.68E-06	7.17E-05	1.63E-05
Consumo di combustibili fossili	\$	2.75E-01	-1.4E+00	5.85E-02
Consumo di metalli	\$	7.45E-03	1.23E-01	-2.45E-01

Tabella 8.3: Categorie d'impatto degli scenari di produzione di acroleina, caratterizzazione, LCA estesa.

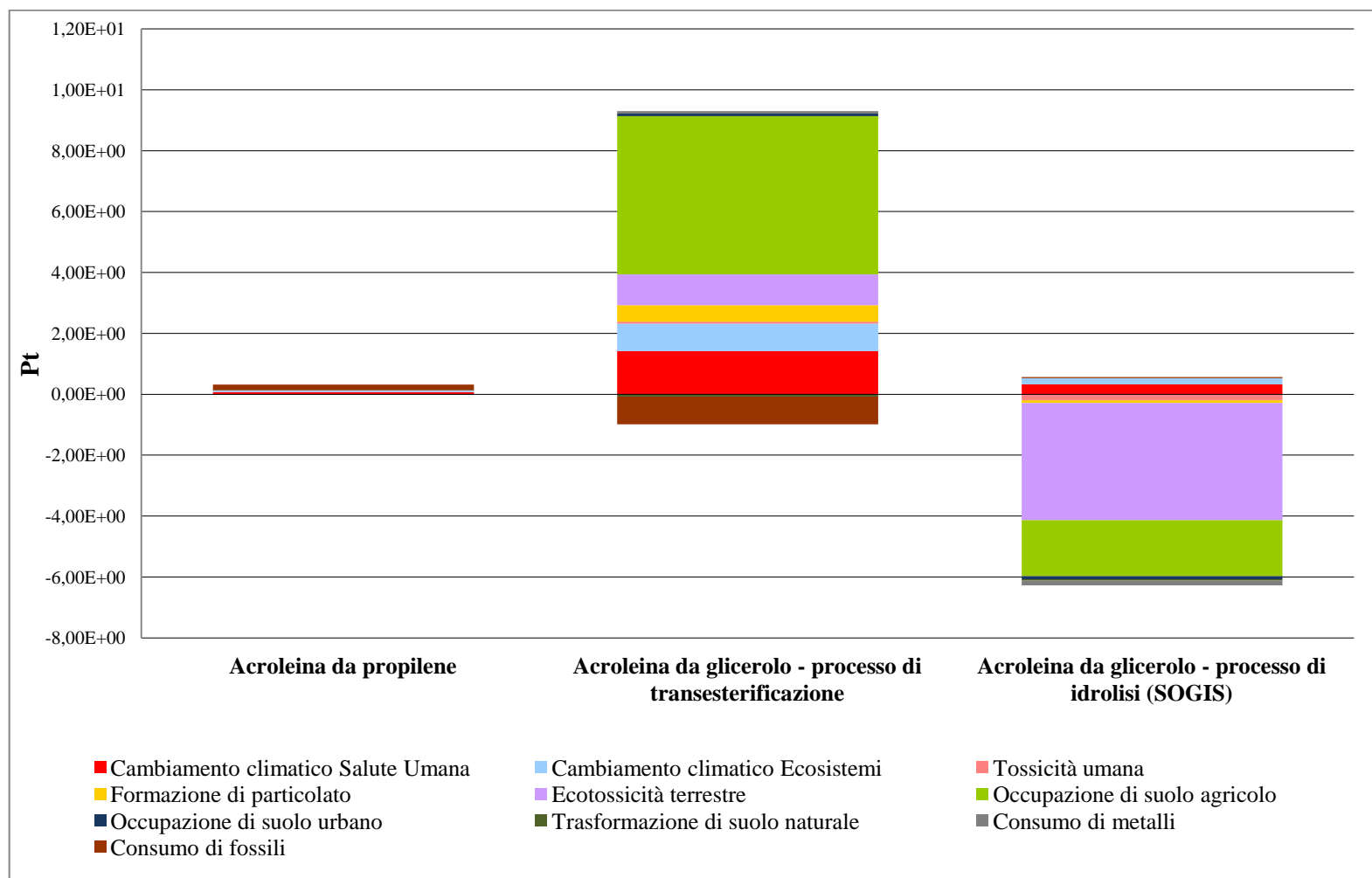


Figura 8.2: Confronto degli scenari di produzione di acroleina, punteggio singolo, LCA estesa.

Categoria d'impatto	Unità	Acroleina da propilene	Acroleina da glicerolo - processo di transesterificazione	Acroleina da glicerolo - processo di idrolisi SOGIS
Cambiamento climatico - Salute Umana	Pt	7.28E-02	1.42E+00	3.23E-01
Cambiamento climatico - Ecosistemi	Pt	4.60E-02	8.96E-01	2.04E-01
Tossicità umana	Pt	3.72E-03	7.07E-02	-1.97E-01
Formazione di particolato	Pt	1.01E-02	5.41E-01	-8.89E-02
Ecotossicità terrestre	Pt	3.73E-05	1.01E+00	-3.86E+00
Occupazione di suolo agricolo	Pt	3.36E-04	5.20E+00	-1.83E+00
Occupazione di suolo urbano	Pt	1.32E-04	8.75E-02	-1.00E-01
Trasformazione di suolo naturale	Pt	9.21E-04	-7.81E-02	-4.45E-02
Consumo di metalli	Pt	4.84E-03	7.98E-02	-1.59E-01
Consumo di combustibili fossili	Pt	1.79E-01	-9.07E-01	3.80E-02

Tabella 8.4: Categorie d'impatto degli scenari di produzione di acroleina, punteggio singolo, LCA estesa.

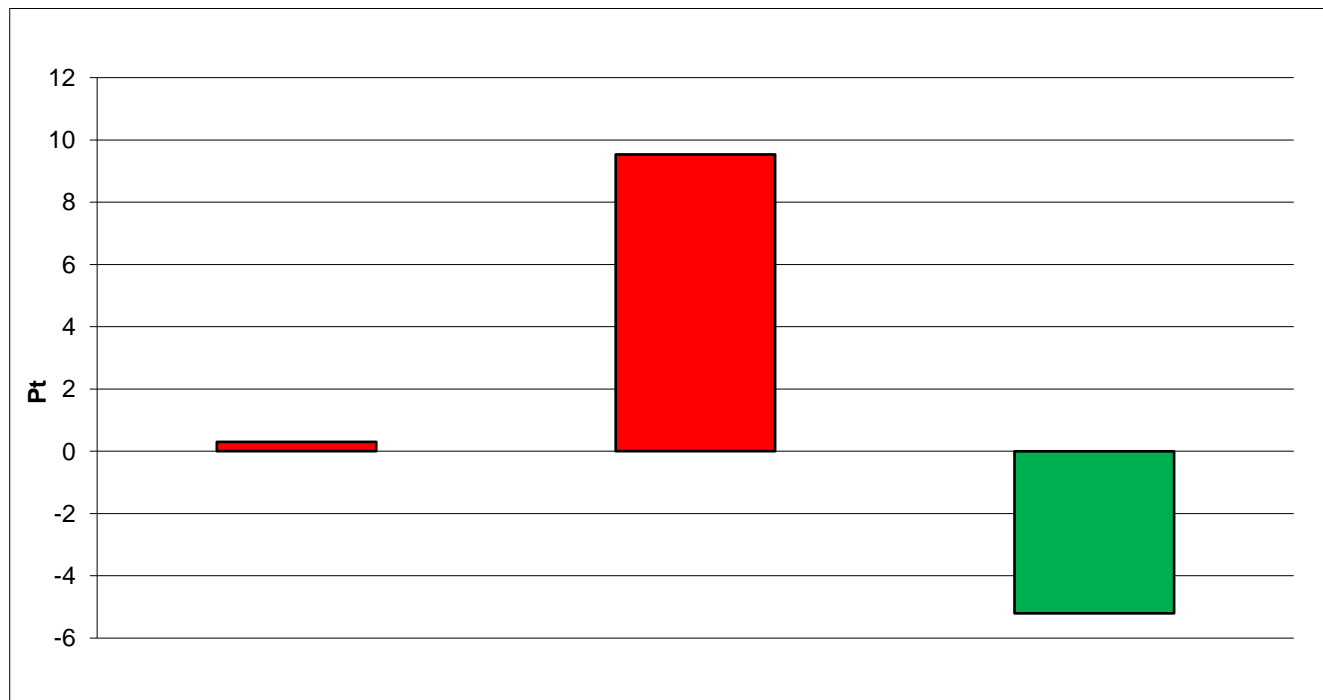


Figura 8.3: Confronto scenari produzione acroleina, impatto totale LCA estesa.

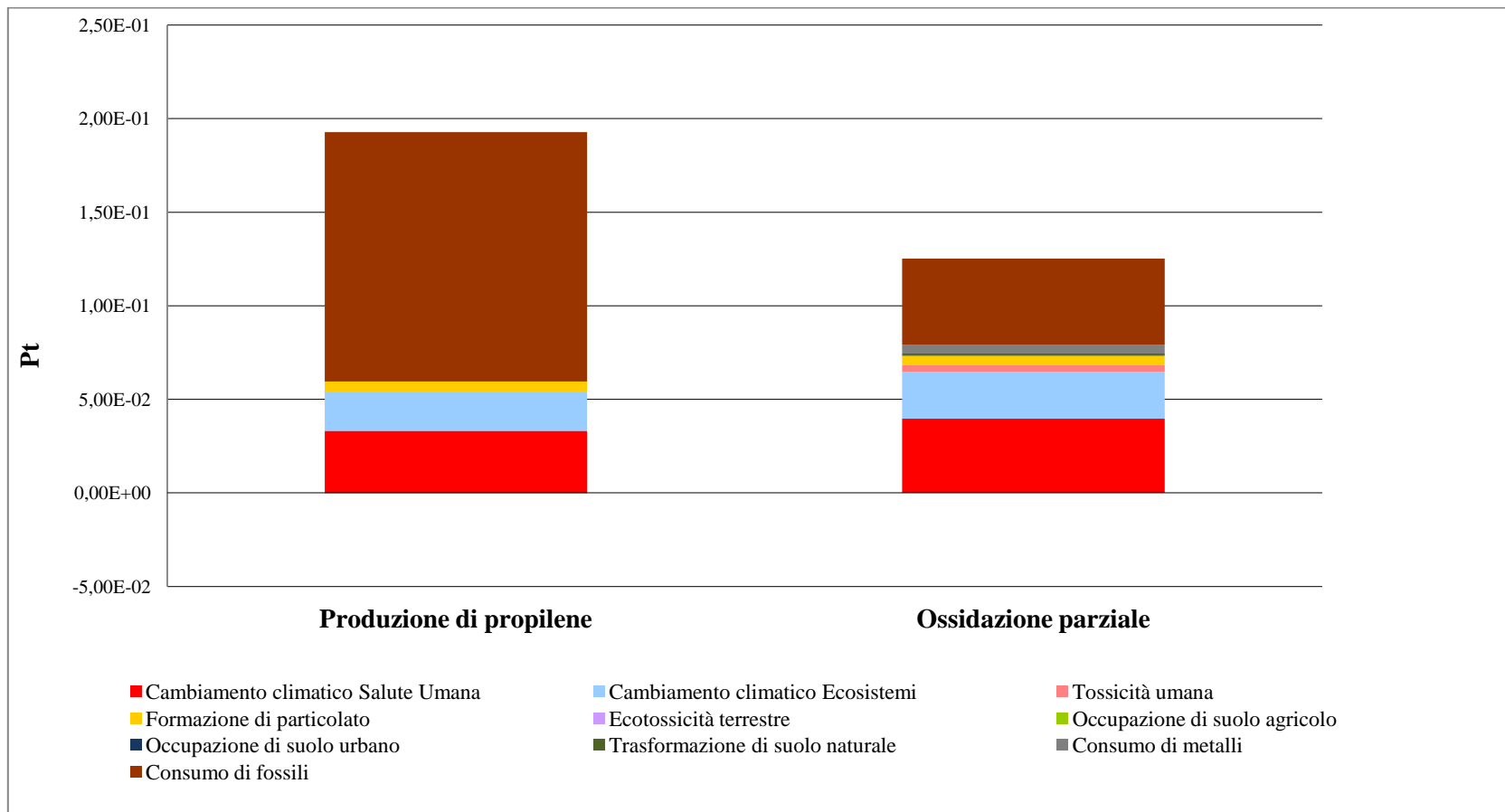


Figura 8.4: Impatto dello scenario da propilene per le categorie di impatto midpoint, LCA estesa.

Categoria d'impatto	Unità	Produzione di propilene	Ossidazione parziale	Impatto totale
Cambiamento climatico - Salute Umana	Pt	3.32E-02	3.96E-02	7.28E-02
Cambiamento climatico - Ecosistemi	Pt	2.09E-02	2.50E-02	4.60E-02
Consumo di metalli	Pt	2.60E-05	4.82E-03	4.84E-03
Consumo di combustibili fossili	Pt	1.33E-01	4.59E-02	1.79E-01
Formazione di particolato	Pt	5.37E-03	4.78E-03	1.01E-02
Occupazione di suolo agricolo	Pt	6.59E-07	3.36E-04	3.36E-04
Occupazione di suolo urbano	Pt	2.13E-06	1.30E-04	1.32E-04
Trasformazione di suolo naturale	Pt	-1.71E-07	9.21E-04	9.21E-04
Ecotossicità terrestre	Pt	7.33E-07	3.66E-05	8.17E-06
Tossicità umana	Pt	1.03E-04	3.61E-03	3.72E-03

Tabella 8.5: Categorie d'impatto dello scenario da propilene, LCA estesa.

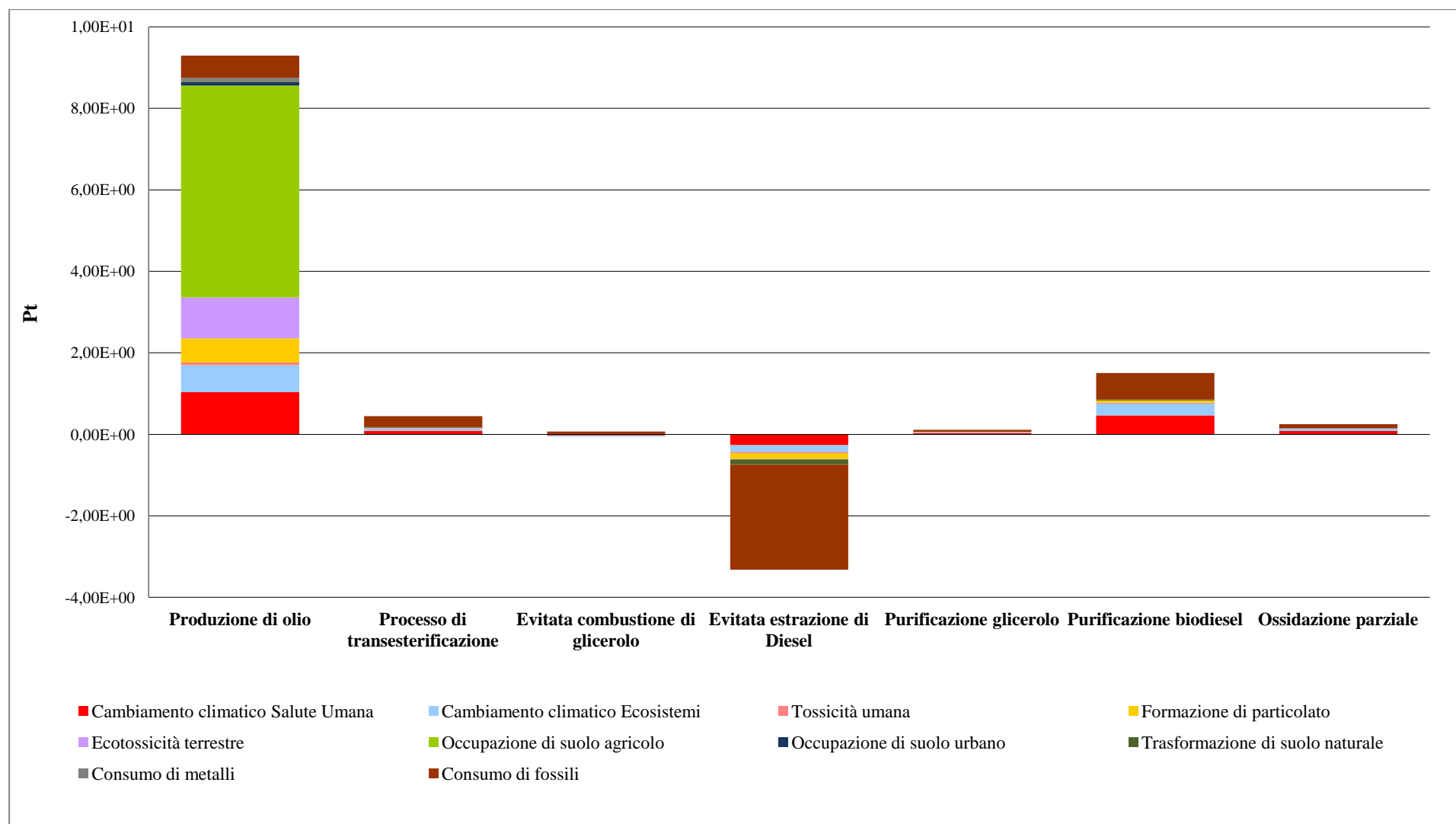


Figura 8.5: Impatto dello scenario da glicerolo (transesterificazione oli) per le categorie di impatto midpoint, LCA estesa.

Categoria d'impatto	Unità	Produzione di olio	Processo di transesterificazione	Evitata combustione di glicerolo	Evitata estrazione di Diesel	Purificazione di glicerolo	Purificazione di biodiesel	Ossidazione parziale	Impatto totale
Cambiamento climatico - Salute Umana	Pt	1.04E+00	8.70E-02	-2.66E-02	-2.66E-01	3.57E-02	4.66E-01	8.36E-02	1.42E+00
Cambiamento climatico - Ecosistemi	Pt	6.56E-01	5.50E-02	-1.68E-02	-1.68E-01	2.25E-02	2.94E-01	5.28E-02	8.96E-01
Consumo di metalli	Pt	7.76E-02	6.39E-03	-3.96E-04	-1.05E-02	2.47E-04	3.31E-03	3.18E-03	7.98E-02
Consumo di combustibili fossili	Pt	5.49E-01	2.67E-01	6.18E-02	-2.57E+00	4.58E-02	6.52E-01	9.21E-02	-9.07E-01
Formazione di particolato	Pt	5.92E-01	1.54E-02	5.35E-03	-1.45E-01	4.57E-03	5.83E-02	9.38E-03	5.41E-01
Occupazione di suolo agricolo	Pt	5.20E+00	6.53E-04	2.03E-04	-7.61E-04	1.60E-04	3.91E-04	3.99E-04	5.20E+00
Occupazione di suolo urbano	Pt	8.93E-02	1.47E-03	1.27E-04	-4.33E-03	9.76E-05	6.20E-04	2.07E-04	8.75E-02
Trasformazione di suolo naturale	Pt	2.15E-02	4.02E-03	1.23E-03	-1.20E-01	9.11E-04	1.28E-02	1.80E-03	-7.81E-02
Ecotossicità terrestre	Pt	1.01E+00	9.67E-05	6.09E-05	-1.80E-03	4.56E-05	5.10E-04	7.39E-05	1.01E+00
Tossicità umana	Pt	6.62E-02	9.34E-03	1.65E-03	-2.95E-02	1.45E-03	1.66E-02	5.02E-03	7.07E-02

Tabella 8.6: Categorie d'impatto dello scenario da glicerolo, transesterificazione oli, LCA estesa.

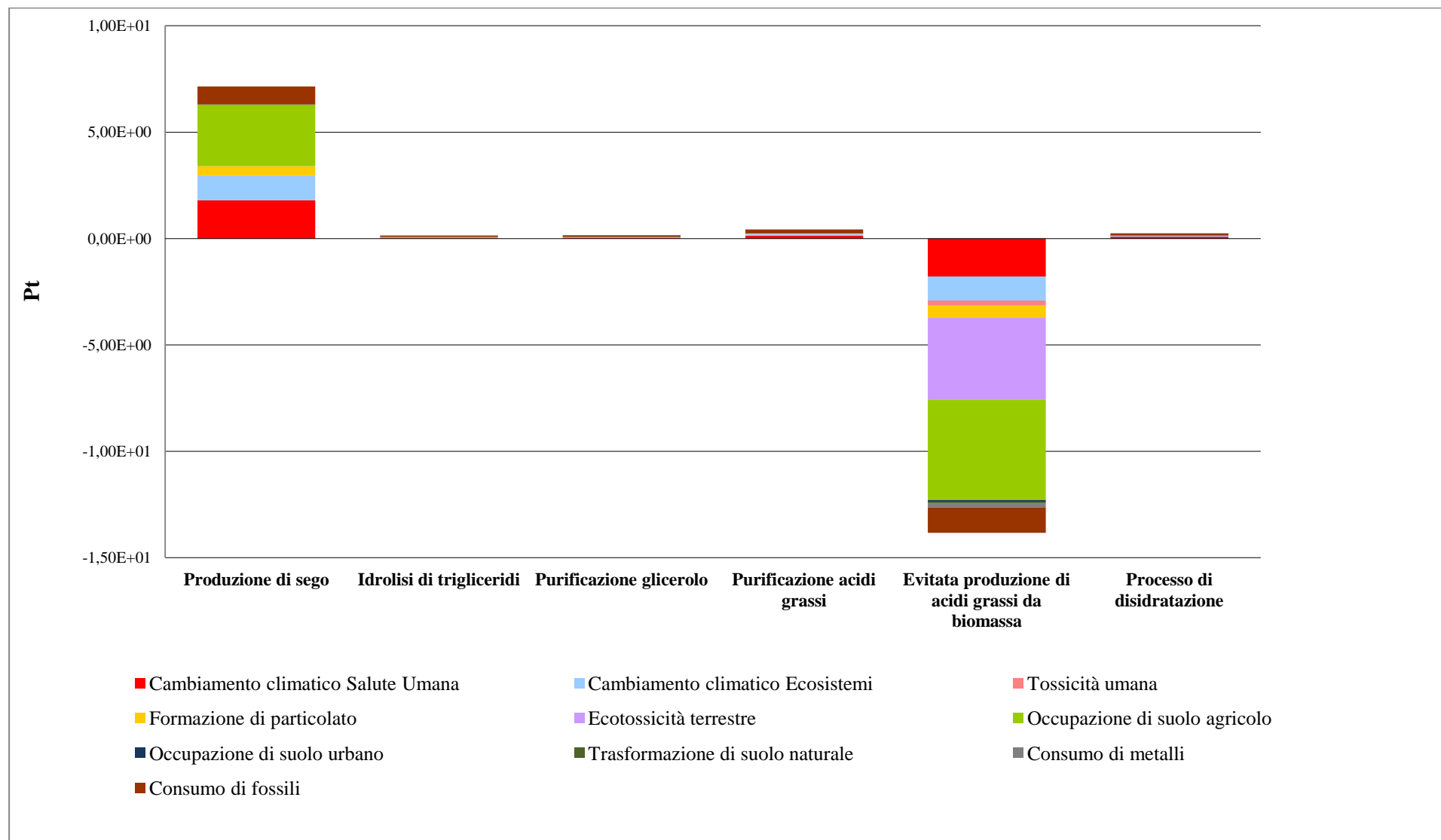


Figura 8.6: Impatto dello scenario da glicerolo (idrolisi trigliceridi) per le categorie di impatto midpoint, LCA estesa.

Categoria d'impatto	Unità	Produzione di sego	Idrolisi di trigliceridi	Purificazione glicerolo	Purificazione acidi grassi	Evitata produzione di acidi grassi da biomassa	Processo di disidratazione	Impatto totale
Cambiamento climatico - Salute Umana	Pt	1.80E+00	4.51E-02	4.68E-02	1.33E-01	-1.79E+00	8.36E-02	3.23E-01
Cambiamento climatico - Ecosistemi	Pt	1.14E+00	2.85E-02	2.96E-02	8.38E-02	-1.13E+00	5.28E-02	2.04E-01
Consumo di metalli	Pt	1.61E-02	3.93E-04	3.33E-04	1.01E-03	-1.80E-01	3.18E-03	-1.59E-01
Consumo di combustibili fossili	Pt	8.33E-01	6.11E-02	6.55E-02	1.84E-01	-1.20E+00	9.21E-02	3.80E-02
Formazione di particolato	Pt	4.50E-01	6.31E-03	5.86E-03	1.72E-02	-5.77E-01	9.38E-03	-8.89E-02
Occupazione di suolo agricolo	Pt	2.88E+00	1.03E-04	3.99E-05	1.75E-04	-4.71E+00	3.99E-04	-1.83E+00
Occupazione di suolo urbano	Pt	1.31E-03	8.20E-05	6.26E-05	1.98E-04	-1.02E-01	2.07E-04	-1.00E-01
Trasformazione di suolo naturale	Pt	8.26E-03	1.15E-03	1.28E-03	3.56E-03	-6.06E-02	1.80E-03	-4.45E-02
Ecotossicità terrestre	Pt	2.04E-04	4.82E-05	5.13E-05	1.44E-04	-3.86E+00	7.39E-05	-3.86E+00
Tossicità umana	Pt	2.15E-02	3.25E-03	1.69E-03	6.32E-03	-2.35E-01	5.02E-03	-1.97E-01

Tabella 8.7: Categorie d'impatto dello scenario da glicerolo, idrolisi trigliceridi, LCA estesa.

9. INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI

Di seguito saranno descritti e discussi in maniera dettagliata i risultati dello studio, già riportati nel capitolo precedente sotto forma di grafici e tabelle.

9.1 Valutazione del danno

La fase di valutazione degli impatti per l'LCA parziale pone a confronto due vie di sintesi per l'acroleina: quella tradizionale da propilene e quella alternativa da glicerolo. Per ciascuno scenario sono riportati i risultati dell'analisi di caratterizzazione (Tabella 8.1). Attraverso tale visualizzazione si è in grado di individuare il carico ambientale di ciascuna via di sintesi, esprimendo i risultati in termini di danno al recettore (salute umana, ecosistema e consumo di risorse). Tali valori, espressi nelle opportune unità di misura (rispettivamente DALYs, specie·anno e \$), sono necessari al fine di poter visualizzare i risultati sotto forma di eco-indicatore. Attraverso questa operazione si è in grado di trasformare i risultati ottenuti per ogni categoria *midpoint* sotto forma di punteggio (Pt), garantendo la possibilità di un confronto oggettivo tra le varie categorie di impatto e di verificare quale scenario raggiunge risultati peggiori in termini globali.

Quest'ultima visualizzazione, chiamata comunemente *punteggio singolo* (*single score*), viene rappresentata in Figura 8.1. Il grafico ad istogrammi pone a confronto i due scenari parziali di produzione di acroleina, mostrando come il processo da glicerolo abbia impatti globalmente maggiori rispetto al tradizionale. Tale andamento, riportato dettagliatamente in Tabella 8.2, è ascrivibile ai diversi consumi energetici ed in massa del processo per l'ottenimento dell'acroleina, dato che i confini di sistema del livello semplificato non includono le fasi di produzione delle due materie prime.

Come mostrano la figura e la tabella sopra citate, le categorie d'impatto intermedie che contribuiscono in maniera più rilevante per entrambi gli scenari sono quelle di *cambiamento climatico* e *consumo di combustibili fossili*; mentre quelle che incidono meno sull'impatto totale sono la *formazione di particolato*, *tossicità umana*, *consumo di metalli* e *occupazione di suolo* (sia esso agricolo, urbano o naturale). I risultati ottenuti per la categoria di *consumo di metalli* risultano essere estremamente simili per entrambi gli scenari, ciò è dovuto al fatto che il quantitativo di catalizzatore assunto è lo stesso per i due modelli. Tuttavia, come si nota dal grafico, il contributo della fase di estrazione delle materie prime per l'assemblaggio del sistema catalitico è trascurabile se confrontato con quello raggiunto per le altre categorie di impatto.

Successivamente, per avere una visione completa di ciascuno scenario, l'analisi è stata estesa includendo le fasi a monte di produzione delle due materie prime. Di conseguenza, nella via di sintesi partendo da propilene viene aggiunta la fase di estrazione e produzione di quest'ultimo mediante steam cracking; mentre il processo che impiega glicerolo viene suddiviso in due scenari alternativi in cui nel primo si include la fase di coltivazione della biomassa e la produzione di glicerina tramite trans-esterificazione di olio di colza e nel secondo la produzione di grasso animale e l'idrolisi di trigliceridi (per una descrizione più dettagliata vedere il paragrafo 6.2.2).

Come in precedenza per lo scenario parziale, anche per quello esteso i risultati vengono presentati in primis in termini di caratterizzazione (Tabella 8.3), per poi passare alla visualizzazione in termini di punteggio singolo (Figura 8.2) e sotto forma di impatto totale (Figura 8.3). Da tale confronto emerge come lo scenario più impattante in termini globali risulta essere quello di produzione di acroleina partendo da glicerolo ottenuto dalla trans-esterificazione di olio di colza. Tale risultato potrebbe risultare sorprendente in quanto apparentemente più sostenibile rispetto alla via tradizionale da propilene. Tuttavia, visti gli impatti elevati per le categorie di consumo e sfruttamento di suolo (principalmente *occupazione di suolo agricolo* ed *ecotossicità terrestre*) si potrebbe ipotizzare che il problema principale sia dovuto alla fase di coltivazione di colza per l'ottenimento di olio. Inoltre, le fasi di coltivazione della biomassa, estrazione dell'olio, trans-esterificazione e le successive purificazioni dei prodotti possono essere responsabili di impatti non trascurabili per quanto riguarda le categorie di *cambiamento climatico*. La Figura 8.2 mostra come lo scenario presenti un impatto benefico per l'ambiente (cioè negativo in termini di punteggio) associato alla categoria di *consumo di combustibili fossili* (visualizzata mediante una barra di istogramma di colore marrone). Si ipotizza pertanto che tale beneficio ambientale sia ascrivibile all'evitata estrazione di diesel, favorita dall'utilizzo del combustibile di origine vegetale prodotto durante la reazione di trans-esterificazione.

Diversamente dal caso appena descritto, lo scenario che impiega glicerolo prodotto come scarto della lavorazione di sego sembra essere il modello con il maggior numero di vantaggi in termini ambientali. Tale andamento si evince in particolare dalla Figura 8.3, la quale mostra quelli che sono gli impatti totali di ciascuno scenario espressi in termini assoluti: la barra rossa è indice di impatto positivo ($Pt > 0$), cioè sfavorevole per l'ambiente (scenario tradizionale ed alternativo da glicerolo prodotto da oli vegetali); mentre la barra verde mostra la situazione inversa, ovvero lo scenario presenta maggiori benefici per l'ambiente, in quanto il suo impatto globale (derivante dalla somma algebrica di impatti diretti ed evitati) risulta

essere numericamente negativo ($Pt < 0$). È proprio in quest'ultima situazione che si colloca lo scenario alternativo da glicerolo prodotto da idrolisi di sego. Come mostrato dalla Tabella 8.4, questo beneficio ambientale è dovuto principalmente agli impatti evitati associati alle categorie di tossicità ed occupazione/trasformazione di suolo, ascrivibili alle assunzioni fatte in fase di modellazione ed in particolare all'evitata produzione di acidi grassi da oli vegetali. Di fatti, il processo di idrolisi di sego è impiegato principalmente per la sintesi di tali composti, i quali altrimenti richiederebbero della biomassa dedicata per la loro produzione, sottraendo pertanto terreno all'agricoltura.

Se confrontato con gli altri due in termini di punteggio singolo (Figura 8.2), lo scenario tradizionale di sintesi di acroleina risulta scomparire nel grafico, tuttavia se si analizzasse il suo impatto espresso in termini assoluti (Figura 8.3) ci si accorgerebbe come nel complesso esso abbia più aspetti negativi che benefici. Nonostante ciò, è bene considerare che tale scenario, diversamente dagli altri, è stato modellato sulla base di informazioni estrapolate esclusivamente da database e pertanto ciò che ne risulta potrebbe essere un modello medio che approssimi la situazione reale.

Infine, con l'obiettivo di approfondire lo studio, individuando le fasi di processo maggiormente incidenti sul carico totale e quindi sulle varie categorie d'impatto intermedie, è stata eseguita un'analisi di contributo suddividendo ciascuno scenario nei sotto-processi che lo compongono.

Come mostrato in Figura 8.4 la via tradizionale di sintesi di acroleina è stata suddivisa nelle fasi di produzione di propilene ed ossidazione parziale dell'olefina. Come prevedibile, lo stadio che contribuisce maggiormente alla categoria d'impatto *consumo di combustibili fossili* è quello che porta alla produzione dell'alchene mediante steam cracking, mentre l'ossidazione parziale influisce in maniera più significativa sulle categorie di *cambiamento climatico* (con danno alla salute umana ed all'ecosistema), a causa delle emissioni di CO₂ e dell'elevato dispendio energetico, e sul *consumo di metalli* derivante dall'assemblaggio del sistema catalitico.

Come per il processo tradizionale, anche quelli alternativi da glicerolo sono stati suddivisi nelle fasi principali che li compongono. Come mostra la Figura 8.5 le fasi che compongono lo scenario alternativo da glicerolo, ottenuto come sottoprodotto dalla produzione del biodiesel sono sette: produzione di olio, processo di transesterificazione, evitata combustione di glicerolo, evitata estrazione di diesel, purificazione del glicerolo, purificazione del biodiesel e disidratazione del glicerolo (per ottenere acroleina). I risultati emersi dall'analisi di contributo (Tabella 8.6) confermano come le fasi di coltivazione della biomassa e produzione di olio

incidano fortemente sull'impatto totale, soprattutto in termini di *occupazione di suolo agricolo*, *ecotossicità terrestre* e *cambiamento climatico*. Inoltre, l'utilizzo di risorse necessarie alla coltivazione, raccolta, estrazione e purificazione di olio contribuisce ad incrementare gli impatti per le categorie *formazione di particolato* e *consumo di combustibili fossili*. Quest'ultima categoria è influenzata notevolmente sia dal processo di transesterificazione che da quello di purificazione del biodiesel, entrambi stadi estremamente energivori. Tuttavia, i risultati mostrano come vi sia un beneficio non trascurabile in termini di *consumo di combustibili fossili* derivante dall'utilizzo del biodiesel in sostituzione al tradizionale diesel.

I risultati emersi dall'analisi di contributo per lo scenario alternativo con glicerolo prodotto da idrolisi di trigliceridi (Figura 8.6 e Tabella 8.7) mostrano, in analogia con il precedente scenario, come sia la fase di ottenimento della materia prima di partenza, in questo caso il sego, che incide particolarmente sull'impatto globale. Di fatti, la produzione di sego richiede l'allevamento e la crescita dell'animale, fasi che necessitano dell'utilizzo di terreno agricolo, dispendio energetico e di risorse, che si ripercuotono sulle opportune categorie di impatto. In più, a conferma di quanto già detto in precedenza, si riscontra un notevole impatto evitato legato all'evitata produzione di acidi grassi da biomassa vegetale, con ripercussioni positive in termini di *occupazione di suolo agricolo*, *ecotossicità terrestre*, *cambiamento climatico*, *consumo di combustibili fossili* e *formazione di particolato*.

9.2 Analisi di incertezza

Come per la maggior parte degli studi di simulazione e modellistica, anche per quelli di *valutazione del ciclo di vita* la rappresentatività del modello è fortemente legata alla qualità dei dati impiegati nella creazione dell'inventario, per questo motivo la gestione della qualità del dato deve essere parte integrata di una LCA.

Pertanto, al fine di conferire maggiore attendibilità allo studio, è stata eseguita un'analisi di incertezza attraverso il metodo statistico Monte Carlo (che verrà descritto nel paragrafo successivo).

L'esecuzione dell'analisi di incertezza prevede la definizione a priori della qualità dei dati utilizzati in inventario al fine di individuare le rispettive deviazioni standard. Ciò è stato possibile applicando la *quality pedigree matrix* (Tabella 9.1), metodo sviluppato in passato da Weidema & Wesnæs (1996). Tale matrice prende in considerazione diverse caratteristiche che influenzano la qualità del dato, come: il metodo di acquisizione, l'indipendenza delle fonti, la rappresentatività, la correlazione temporale, geografica e tecnologica. A ciascuna di esse

viene attribuito, in maniera soggettiva dallo sviluppatore, un punteggio indice della qualità dell'informazione, il quale oscilla da un massimo di 1 (alta qualità del dato) ad un minimo di 5 (bassa qualità del dato). Di seguito, in Tabella 9.1 vengono mostrati i punteggi ed i sei indicatori presi in considerazione.

	Punteggio Indicatore				
	1	2	3	4	5
<i>Metodo di acquisizione</i>	Dati misurati	Dati calcolati da misurazioni	Dati calcolati con approssimazioni	Dati stimati da esperti del settore	Dati approssimati non qualificati
<i>Indipendenza delle fonti dei dati</i>	Dati certi, fonti pubbliche e/o indipendenti	Dati acquisiti direttamente in impianto	Fonti indipendenti, ma basate su dati dell'impianto non verificati	Dati di impianti simili non verificati	Dati dell'impianto non verificati
<i>Rappresentatività</i>	Dati rappresentativi da un numero adeguato di campioni, ottenuti in un lungo periodo	Dati rappresentativi da un numero minore di campioni, ottenuti in un lungo periodo	Dati rappresentativi da un numero adeguato di campioni, ottenuti in un breve periodo	Dati da un numero adeguato di campioni, ottenuti in un breve periodo	Rappresentatività sconosciuta o incompleta di dati ottenuti in un breve periodo
<i>Correlazione Temporale</i>	Meno di 3 anni	Meno di 5 anni	Meno di 10 anni	Meno di 20 anni	Più di 20 anni, o di età sconosciuta
<i>Correlazione Geografica</i>	Dati provenienti dall'area di studio	Media di dati da aree diverse, compresa l'area di studio	Dati da aree con produzioni simili a quella di interesse (esclusa)	Dati da aree con produzioni approssimabili a quella di interesse	Dati da aree sconosciute o con produzioni diverse da quella di studio
<i>Correlazione Tecnologica</i>	Dati da impianti, processi e materiali sotto studio	Dati da processi e materiali in esame, ma da impianti simili	Dati da processi e materiali in esame, ma da impianti diversi	Dati da processi e/o materiali simili, ma da uguale tecnologia	Dati da processi e/o materiali simili, ma da tecnologia diversa

Tabella 9.1: Quality pedigree matrix (Weidema & Wesnaes 1996).

L'indicatore di affidabilità si riferisce alla fonte, al metodo di acquisizione ed alle procedure di verifica del dato, è sempre indipendente dall'obiettivo dello studio, infatti sarebbe identico anche se i dati venissero utilizzati in un lavoro avente scopo diverso.

L'indicatore di completezza è legato alla rappresentatività ed alla disponibilità del dato ed è, come il precedente, indipendente dallo scopo iniziale.

I successivi tre indicatori, al contrario, sono correlati agli obiettivi di qualità dello studio. La correlazione temporale indica la differenza tra l'anno in cui viene effettuato lo studio e quello a cui si riferiscono i dati, quella geografica è legata al sito di provenienza dei dati (il sistema di produzione del medesimo oggetto può presentare delle differenze a seconda di dove viene realizzato), mentre l'indicatore di correlazione tecnologica si occupa delle informazioni

riferite agli aspetti tecnici: anche se i dati fossero rappresentativi del periodo temporale e dell'area geografica desiderata, potrebbero non esserlo del processo oggetto di indagine.

In questo lavoro l'analisi di incertezza è stata applicata esclusivamente ai due scenari da glicerolo della LCA estesa, in quanto oltre a rappresentare l'intero ciclo produttivo, risultano maggiormente confrontabili, come mostrano i risultati ottenuti nella fase di valutazione degli impatti.

In Tabella 9.2 vengono mostrati gli indicatori di punteggio dei dati relativi agli scenari presi in considerazione per la LCA estesa. Per ognuno di questi sono state scelte le principali macrocategorie: input di materie prime, catalizzatore, recuperi energetici, recuperi di materia ed emissioni in aria.

Scenario da glicerolo (transesterificazione)	Metodo di acquisizione	Indipendenza delle fonti dei dati	Rappresentatività	Correlazione temporale	Correlazione geografica	Correlazione tecnologica
Input di materie prime	2	3	1	2	2	3
Catalizzatore	3	4	2	1	3	4
Recuperi energetici	3	2	1	2	2	3
Recuperi di materia	2	2	1	2	2	3
Emissioni in aria	2	2	2	3	2	3

Scenario da glicerolo (idrolisi)	Metodo di acquisizione	Indipendenza delle fonti dei dati	Rappresentatività	Correlazione temporale	Correlazione geografica	Correlazione tecnologica
Input di materie prime	1	1	1	1	1	1
Catalizzatore	3	4	2	1	3	1
Recuperi energetici	2	1	1	1	1	1
Recuperi di materia	1	1	1	1	1	1
Emissioni in aria	1	1	1	1	1	1

Tabella 9.2: Indicatori di punteggio di qualità dei dati per i due scenari da glicerolo, LCA estesa.

9.2.1 Metodo Monte Carlo

Il nome Monte Carlo fu assegnato in riferimento alla capitale del Principato di Monaco, famosa per le sue sale da gioco. La caratteristica del gioco d'azzardo, ossia la casualità nell'uscita di un numero piuttosto che un altro, è l'elemento comune all'analisi Monte Carlo che spiega l'origine del nome.

Come ampiamente descritto nel paragrafo 4.5 (Interpretazione e miglioramento) la metodologia LCA presenta un'incertezza associata ai dati raccolti nell'analisi di inventario ed alle scelte soggettive effettuate per la creazione del modello del sistema in esame. Per questo

motivo è necessario misurare gli effetti che tali incertezze possono avere sul risultato ottenuto nella fase di valutazione degli impatti, in modo tale da renderlo il più attendibile possibile. Le incertezze sui dati possono essere espresse in un intervallo o deviazione standard ed a tale scopo viene impiegato appunto il metodo statistico Monte Carlo.

Il metodo è usato per trarre delle stime attraverso simulazioni e si basa su un algoritmo in grado di generare una serie di numeri non correlati tra di loro, che seguono una distribuzione di probabilità. Dei diversi tipi di distribuzione, quella più utilizzata in studi LCA è la log-normale, con un intervallo di confidenza del 95% (*Goedkoop et al. 2008*). L'analisi Monte Carlo consiste essenzialmente nell'esecuzione di valutazioni ripetute utilizzando valori in input casuali scelti all'interno di un intervallo di incertezza specificato (*Huijbregts et al. 2001*). Come detto precedentemente, l'incertezza viene stimata tenendo in considerazione tutte le caratteristiche che possono influire sulla variabilità (metodo di acquisizione dei dati, indipendenza delle fonti, rappresentatività, correlazioni temporali, geografiche e tecnologiche).

Il calcolo viene poi ripetuto prendendo valori diversi all'interno del range di incertezza ed i risultati vengono memorizzati. Dopo aver ripetuto la procedura per esempio 1000 volte, si ottengono 1000 risposte diverse che formano la distribuzione di incertezza.

Il metodo di analisi Monte Carlo, tuttavia, può essere utilizzato esclusivamente per confrontare tra di loro due scenari alla volta ed i risultati permettono di visualizzare la frequenza, per ciascuna categoria di danno ambientale, in cui il primo scenario ha impatto superiore rispetto al secondo o viceversa.

Per la finalità di questo studio ed al fine di effettuare un confronto su dati di qualità paragonabile, l'analisi è stata applicata esclusivamente ai due scenari da glicerolo facenti parte della LCA estesa.

I risultati ottenuti vengono espressi sotto forma di istogrammi in cui le barre di colore verde rappresentano il numero di volte in cui lo scenario A, in questo caso la produzione di acroleina da glicerolo ottenuto come sottoprodotto della trans-esterificazione dell'olio di colza, presenta un impatto maggiore (globale o per le categorie di impatto midpoint/endpoint) dello scenario B, il quale rappresenta la produzione di acroleina da glicerolo ottenuto dalla reazione di idrolisi dei trigliceridi, e le barre di colore rosso rappresentano la situazione opposta.

Analizzando in dettaglio le categorie d'impatto intermedie prese in considerazione, Figura 9.1, si osserva che il processo di idrolisi mostra impatti superiori esclusivamente nel 67% dei

casi per la categoria *trasformazione di suolo naturale* e nel 95% per la categoria *consumo di combustibili fossili*, confermando quanto riportato precedentemente in Tabella 8.4. In Figura 9.2 vengono analizzate invece le categorie di danno al recettore (risorse, salute umana ed ecosistemi) o *endpoint* ed emerge, a conferma di quanto appena detto, che esclusivamente per la categoria *consumo di risorse* l'impatto è superiore per lo scenario di idrolisi, con una frequenza dell'88%. Tale risultato conferma quanto emerso nell'analisi di contributo, sottolineando il beneficio sulla suddetta categoria di danno derivante dall'utilizzo del biodiesel, coprodotto dalla reazione di trans-esterificazione, in alternativa ai combustibili fossili.

In conclusione, si può quindi affermare che l'analisi Monte Carlo avvalorava i risultati emersi nella fase di valutazione degli impatti (Figura 8.3), sottolineando come nel 100% delle iterazioni il processo alternativo di produzione di acroleina da glicerolo ottenuto partendo da olio vegetale risulta maggiormente impattante in termini globali se confrontato con l'altro scenario alternativo in cui il glicerolo è prodotto come scarto della lavorazione di sego (Figura 9.3), confermando pertanto la maggior sostenibilità di quest'ultimo scenario.

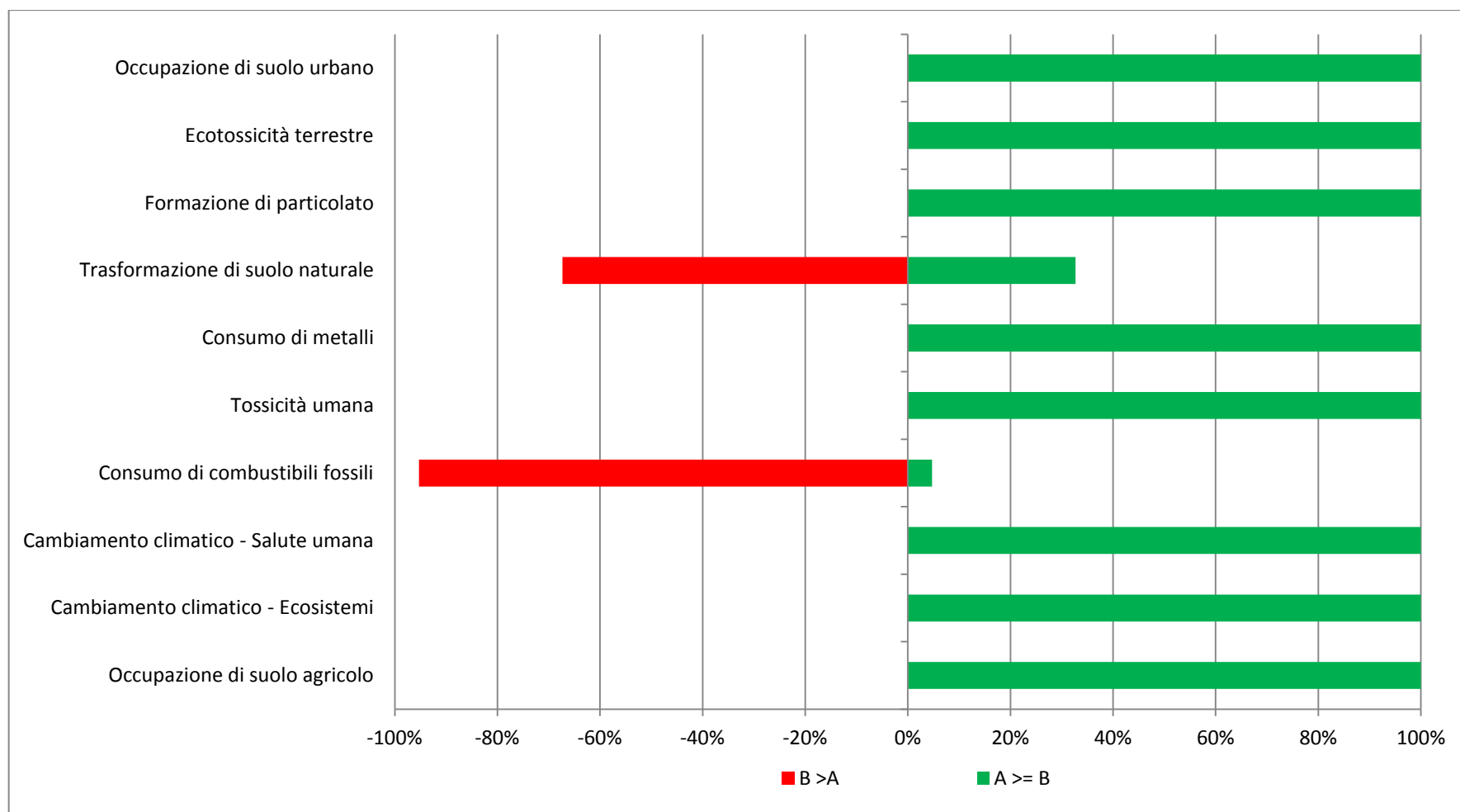


Figura 9.1: Analisi Monte Carlo, acroleina da trans-esterificazione (A) vs acroleina da idrolisi (B), Caratterizzazione.

Categoria d'impatto	A >= B	Media	Mediana	SD	CV(Coefficiente di Variazione)	2.50%	97.50%	Err. std. di media
Occupazione di suolo agricolo	100%	3.19E-06	3.16E-06	5.99E-07	18.70%	2.08E-06	4.51E-06	5.93E-03
Cambiamento climatico - Ecosistemi	100%	3.12E-07	3.09E-07	1.12E-07	35.80%	1.16E-07	5.41E-07	1.13E-02
Cambiamento climatico - Salute Umana	100%	5.51E-05	5.46E-05	1.97E-05	35.80%	2.04E-05	9.55E-05	1.13E-02
Consumo combustibili fossili	4.70%	-1.47E+00	-1.43E+00	9.68E-01	-65.90%	-3.67E+00	2.54E-01	-2.09E-02
Tossicità umana	100%	1.34E-05	1.19E-05	6.16E-06	46%	7.13E-06	3.08E-05	1.45E-02
Consumo di metalli	100%	3.68E-01	3.32E-01	1.42E-01	38.70%	1.95E-01	7.22E-01	1.22E-02
Trasformazione di suolo naturale	32.70%	-1.63E-08	-9.87E-09	3.40E-08	-208%	-1.11E-07	3.14E-08	-6.58E-02
Formazione di particolato	100%	3.19E-05	3.17E-05	9.88E-06	30.90%	1.68E-05	5.01E-05	9.78E-03
Ecotossicità terrestre	100%	2.21E-06	2.18E-06	3.73E-07	16.90%	1.58E-06	3.06E-06	5.33E-03
Occupazione di suolo urbano	100%	8.56E-08	8.42E-08	1.84E-08	21.50%	5.39E-08	1.26E-07	6.81E-03

Tabella 9.3: Risultati dell'analisi Monte Carlo, acroleina da trans-esterificazione (A) vs acroleina da idrolisi (B), Caratterizzazione.

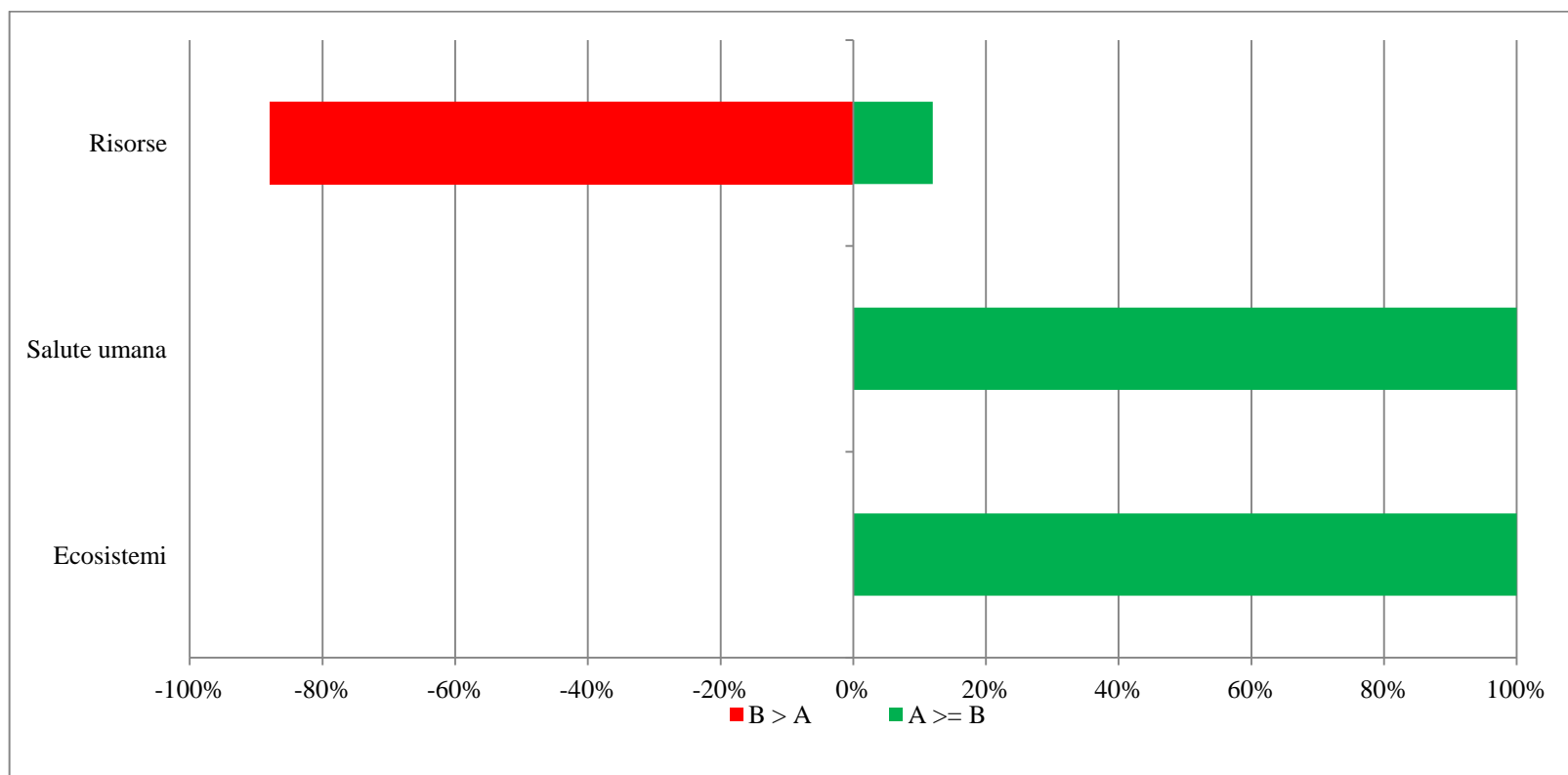


Figura 9.2: Analisi Monte Carlo, acroleina da trans-esterificazione (A) vs acroleina da idrolisi (B), Valutazione dei danni.

Categoria di danno	A >= B	Media	Mediana	SD	CV (Coefficiente di Variazione)	2.50%	97.50%	Err. std. di media
Ecosistemi	100%	5.80E-06	5.75E-06	9.70E-07	1.67E-01	4.05E-06	7.86E-06	5.29E-03
Salute umana	100%	1.01E-04	9.78E-05	2.93E-05	2.92E-01	4.78E-05	1.64E-04	9.22E-03
Risorse	12%	-1.10E+00	-1.06E+00	9.99E-01	-9.08E-01	-3.36E+00	7.34E-01	-2.87E-02

Tabella 9.4: Risultati analisi Monte Carlo, acroleina da trans-esterificazione (A) vs acroleina da idrolisi (B), Valutazione dei danni.

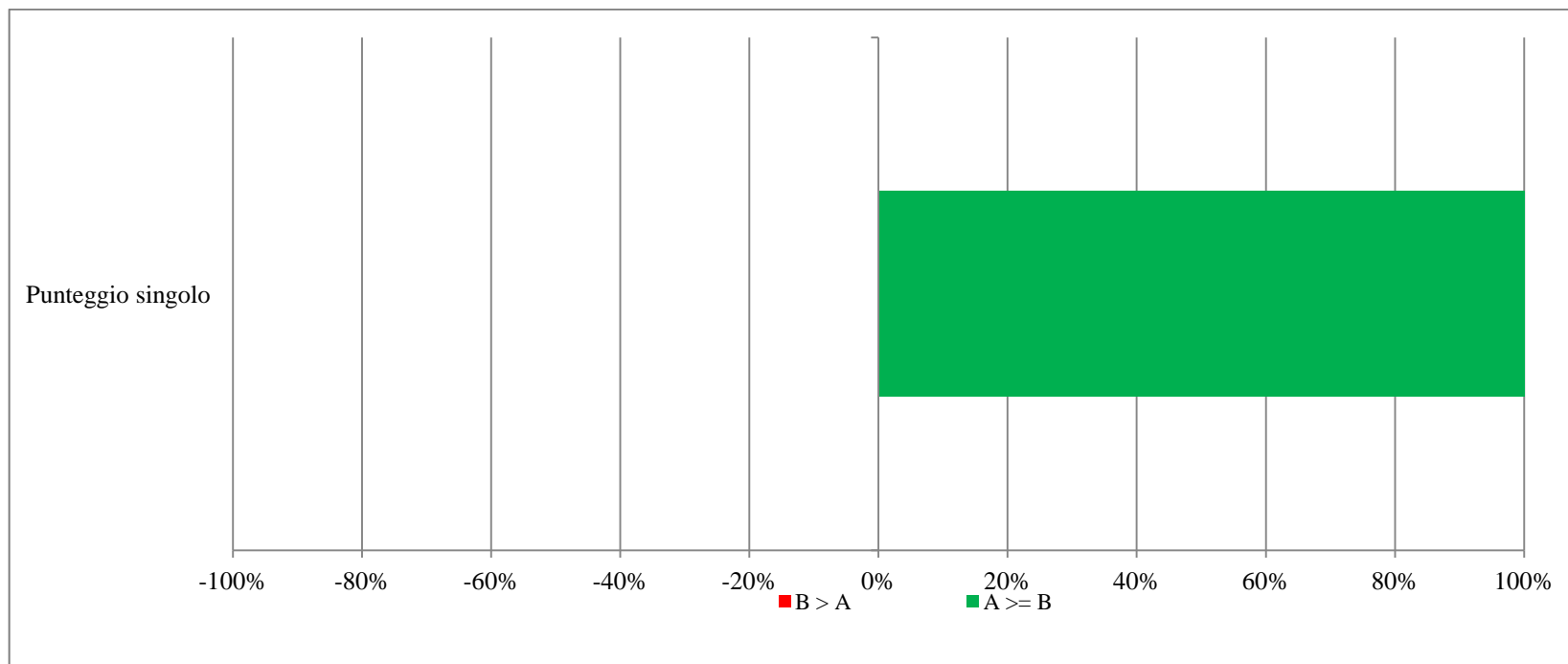


Figura 9.3: Analisi Monte Carlo, acroleina da trans-esterificazione (A) vs acroleina da idrolisi (B),
Punteggio singolo.

Categoria di danno	A >= B	Media	Mediana	SD	CV (Coefficiente di Variazione)	2.50%	97.50%	Err. std. di media
Punteggio singolo	100%	14.1	14	2.96	21%	8.61	20.2	6.65E-03

Tabella 9.5: Risultati analisi Monte Carlo, acroleina da trans-esterificazione (A) vs acroleina da idrolisi (B),
Punteggio singolo.

10. CONCLUSIONI

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato l'applicazione della metodologia LCA (*Life Cycle Assessment*) al settore chimico industriale, quale strumento di analisi in grado di indagare il carico ambientale di un processo durante l'intero ciclo produttivo. In particolare l'analisi è stata focalizzata sulla produzione industriale di acroleina, ponendo a confronto due vie di sintesi: il processo tradizionale che impiega come materia prima il propilene e quello alternativo da glicerolo, ottenuto come prodotto rinnovabile di processi industriali. Emerge pertanto l'importanza dell'applicazione della metodologia LCA al settore della *Green Chemistry*, poiché è in grado di valutare se un processo è più sostenibile di un altro in una prospettiva complessiva di ciclo di vita. Nel caso particolare è stata posta l'attenzione sul settimo principio, il quale incoraggia l'impiego di materie prime rinnovabili in alternativa a quelle di origine fossile.

Il lavoro è stato articolato su due livelli, uno parziale in cui viene considerato esclusivamente il processo di produzione di acroleina partendo dalle due materie prime (entrambe considerate come *black boxes*), ed uno più ampio in cui i confini del sistema vengono ampliati all'intero ciclo produttivo. Questa estensione permette di suddividere lo scenario di produzione di acroleina da glicerolo in due sottoscenari, in quanto quest'ultimo può essere ottenuto come prodotto di scarto sia nella reazione di trans-esterificazione di oli vegetali (finalizzata all'ottenimento di biodiesel) sia nella reazione di idrolisi di trigliceridi di origine animale per la produzione di acidi grassi. I risultati ottenuti dal confronto dei due scenari parziali di produzione di acroleina hanno mostrato come il processo da glicerolo abbia complessivamente impatti maggiori rispetto al tradizionale, ascrivibili ai diversi consumi energetici ed in massa dei processi. Tale andamento viene in parte confermato con l'estensione dei confini di sistema, dalla quale emerge come lo scenario più impattante in termini globali sia appunto quello che utilizza il glicerolo ottenuto dalla trans-esterificazione dell'olio di colza. Analizzando le categorie d'impatto intermedie prese in considerazione si può ipotizzare che il problema principale sia l'impatto generato dalla fase di coltivazione della colza per l'ottenimento dell'olio, la quale influisce sulla categoria di *occupazione di suolo agricolo* e di conseguenza in maniera non trascurabile sull'*ecotossicità terrestre* e sulle categorie di *cambiamento climatico*, ipotesi che viene confermata dall'analisi di caratterizzazione. Nonostante ciò è da sottolineare il rilevante beneficio in termini di *consumo di combustibili fossili* derivante dalla sostituzione del diesel con il biodiesel.

Diversamente dal precedente, l'altro scenario alternativo, quello cioè che impiega il glicerolo ottenuto come scarto nella lavorazione di sego, sembra essere il modello con maggiori

vantaggi in termini ambientali. Tali benefici si riscontrano principalmente in impatti evitati per le categorie di *tossicità, occupazione e trasformazione di suolo*, derivanti dall'evitata produzione di acidi grassi da biomassa dedicata. Tuttavia, come già specificato nel corso del lavoro, lo scenario da propilene (parziale ed esteso) è l'unico ad essere stato modellato sulla base di informazioni estrapolate esclusivamente da database, pertanto esso potrebbe rappresentare un'approssimazione del processo reale. Questo dimostra come l'analisi LCA sia inevitabilmente affetta da errori vista la diversa qualità dei dati a disposizione per la modellazione degli scenari e considerato il necessario grado di soggettività nelle ipotesi effettuate e nella raccolta dei dati stessi. Ciò implica che i risultati ottenuti e le considerazioni effettuate possono essere ritenute valide non in assoluto, ma esclusivamente all'interno dei confini di sistema individuati a monte dello studio. Di fatti, assunzioni differenti, dettate da diverse scelte in fase di modellazione, comporterebbero una variazione più o meno sostanziale di tali risultati.

Inoltre, al fine di avvalorare tali risultati e per tenere in considerazione le possibili fonti di variabilità dei dati è stato applicato il metodo di analisi statistico Monte Carlo ai due scenari di produzione di acroleina da glicerolo in quanto di maggior interesse per le finalità dello studio. Il metodo Monte Carlo ha confermato il minor impatto globale associato allo scenario di idrolisi rispetto a quello di trans-esterificazione con un intervallo di confidenza del 95%, dimostrando la robustezza del modello creato.

Tuttavia sarebbe interessante disporre per ogni scenario di dati primari forniti da aziende operanti nel settore: ciò permetterebbe di avere un quadro di informazioni più dettagliato ed attendibile da usare al fine di migliorare i processi produttivi stessi. Purtroppo però quando si studiano sistemi così complessi come i processi industriali spesso risulta difficile ottenere dei dati per tutte le fasi di processo, anche perché alcuni di essi sono coperti da brevetto (ad esempio i catalizzatori).

Inoltre sarebbe opportuno considerare l'influenza che possono avere le condizioni al contorno sui risultati di un'analisi LCA. Per tale motivo la metodologia viene suddivisa in due tipi: LCA attribuzionale (ALCA) ed LCA consequenziale (CLCA). Entrambi gli approcci considerano gli stessi stadi del ciclo di vita del prodotto, ma mentre la ALCA non tiene conto di effetti indiretti, la CLCA include nella valutazione tutti i cambiamenti (positivi o negativi) derivanti dall'influenza di aspetti socio-economici.

In conclusione gli aspetti fondamentali del presente lavoro di tesi, al di là dei risultati ottenuti, sono molteplici. In primis emerge l'importanza dell'utilizzo di fonti rinnovabili e di scarti di produzione per la sintesi di *chemicals* in alternativa a quelle esauribili di origine fossile: ciò

permette di ottenere vantaggi ambientali significativi. In secondo luogo, emerge l'importanza dell'applicazione dell'analisi del ciclo di vita al settore chimico industriale, poiché esso è uno strumento di innovazione, prevenzione e miglioramento continuo delle performances ambientali. Inoltre, esso può essere impiegato al fine di incrementare la sensibilizzazione delle aziende a perseguire il principio di sostenibilità e salvaguardia dell'uomo e dell'ambiente. In ultimo, ma non di minore importanza, si riscontra l'esigenza di definire un approccio di analisi standardizzato, da applicare in fase di valutazione delle prestazioni ambientali, supportato dallo sviluppo di banche dati accreditate. A tal proposito uno sforzo sembra essere stato fatto dalla Commissione Europea, la quale attraverso la Raccomandazione 2013/179/UE (indirizzata agli Stati membri ed alle organizzazioni pubbliche e private) promuove l'utilizzo di metodi per determinare l'impronta ambientale nelle politiche e nei programmi connessi alla misurazione o alla comunicazione delle prestazioni ambientali nel corso del ciclo di vita dei prodotti o delle organizzazioni. Questa iniziativa nasce dalle innumerevoli richieste provenienti dall'industria per effettuare un'armonizzazione delle metodologie di valutazione delle prestazioni ambientali dei prodotti, al fine di garantire la parità delle condizioni di concorrenza, una riduzione dei costi e favorire il commercio transfrontaliero di prodotti *green*.

11. BIBLIOGRAFIA

- ACTED-Consultans (1995), *Acrylic Acid manufacture in Western Australia*, <http://www.chemlink.com.au/acryful.htm>.
- Anastas P., Eghbali N. (2009), *Green Chemistry: Principles and Practice*, Chem. Soc. Rev., 39, 301-312.
- Anastas P., Zimmerman J.B. (2003), *Design through the Twelve Principles of Green Engineering*, Env. Sci. Tech, 37(5), 94A-101A.
- Anneken D. J., Both S., Christoph R., Fieg G., Steinberger U., Westfechtel A. (2012), *Fatty Acids*, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry.
- Aresta M., Galatola M. (1999), *Life cycle analysis applied to the assessment of the environmental impact of alternative synthetic processes. The dimethylcarbonate case: part I*, Journal of Cleaner Production, 7, 181–193.
- Arntz D., Fischer A., Höpp M., Jacobi S., Sauer J., Ohara T., Sato T., Shimizu N., Scwind H. (2012), *Acrolein and Metacrolein*, Ullman's Enciclopedia of Industrial Chemistry, pp. 329-342.
- Ayoub M., Abdullah A. Z. (2012), *Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16, 2671-2686.
- Baldo G.L, Marino M., Rossi S. (2008), *Analisi del ciclo di vita*, Edizione Ambiente 2008.
- Behzadi S., Farid M. (2007), *Method of biodiesel production*, Auckland Uniservices LTD, WO2007049979.
- Belcher J. L. (2008), *Acrolein (2-propenal): A Potential Alternative to Methyl Bromide*, pp. 4-9.
- *BP Statistical Review of World Energy* (2012).
- Burgess A. A., Brennan D. J. (2001), *Application of life cycle assessment to chemical processes*, Chemical Engineering Science, 56, 2589-2604.
- Callahan J. L., Foreman R. W., Veatch F. (1960), U.S Patent 2.941.007, Standard Oil of Ohio Company.
- Carew A.L., Mitchell C.A. (2008), *Teaching sustainability as a contested concept: capitalizing on variation in engineering educators' conceptions of environmental, social and economic sustainability*, Journal of Cleaner Production, 16, 105 e 115.

- Christensen C. H., Rass-Hansen J., Marsden C. C., Taarning E., Egeblad K. (2008), *The Renewable Chemicals Industry*, ChemSusChem, 1, 283-289.
- Christoph R., Schmidt B., Steinberner U., Dilla W., Karinen R. (2012), *Glycerol*, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, vol 17, pp. 67-82.
- Clark J., Macquarrie D. (2002), *Handbook of green chemistry and technology*, Blackwell Science, 1-340.
- Cole R.M, Cunn C. L., Pierotti G. J. (1952), U.S Patent 2.606.932, Shell Development Co.
- Consoli F., Boustead I., Fava J., Franklin W., Jensen A., de Oude N., Parish R., Postlethwaite D., Quay B., Seguin J., Vignon B. (1993), *Guidelines for life-cycle assessment: A Code of Practice*, SETAC.
- Curzons A. D., Constable D. J. C., Mortimer D. N., Cunningham V. L. (2001), So you think your process is green, how do you know? Using principles of sustainability to determine what is green - a corporate perspective, Green Chem., 3, 1-6.
- Dauriant A.- ENERS Energy Concept, Gnasounou E.– Laboratory of Energy Systems (2006), *Ethanol-based biofuels*. Ecoinvent-report No. 17.
- Day W. H., Serjak W. C., Stratton J. R., Stone L. (1954), *Antibiotics as Contamination-Control Agents In Grain Alcohol Fermentations*, Agricultural Land Food Chemistry.
- Domènech X., Ayllon J.A., Peral J., Rieradevall J. (2002), *How green is a chemical reaction? Application of LCA to Green Chemistry* Environ. Sci. Technol.2002, 36, 5517-5520.
- Etzkorn W. G. (2009), *Acrolein and derivatives*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, pp.1-13.
- European Biodiesel Board (2011), available from www.ebb-eu.org/.
- Frischknecht R., Jungbluth N., Althaus H.-J., Doka G., Heck T., Hellweg S., Hirsch R., Nemecek T., Rebitzer G., Spielmann M., Wernet G. (2007), *Overview and Methodology*, ecoinvent report No. 1, Swiss Centre for Life Cycle Inventories.
- Frischknecht R., Rebitzer G. (2005), *The ecoinvent database system: a comprehensive web-based LCA database*, Journal of Cleaner Production, 13, 1337-1347.
- Fullana P., Betz M., Hirsch R., Puig R. (2008), *Life Cycle Assessment applications: results from cost action 530, A joint effort by COST ACTION 530: Life cycle inventories for Environmentally-Conscious Manufacturing Processes*.

- Fussler C. (1994), *Life Cycle Assessment: A New Business Tool?*, Dow Europe S. A., Horgen, Switzerland.
- Ghilarducci D., Tjeerdema R. (1995), *Fate and Effects of Acrolein*, Review of Environmental Contamination and Toxicology, vol 144, pp. 95-146.
- Goedkoop M., De Schryver A., Oele M. (Pré Consultants 2008), *Introduction to LCA with SimaPro7*.
- Goedkoop M., Heijuns R., Huijbregts M., De Schryver A., Struijs J., van Zelm R. (2012) *ReCiPe 2008- A life cycle impact assessment method which comprises harmonized category indicators at the midpoint and the endpoint level*, First edition (revised). Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment (VROM), Netherlands.
- Hahn W. (2013), USDA Economic Research Service calculations based on Bureau of Labor Statistics and USDA Agricultural Marketing Service Data, available from <http://www.ers.usda.gov/data-products/meat-price-spreads.aspx>.
- Hischer R., Althaus H., Gilgen P., Richter K., Zimmermann M. (2002), *Ecoinvent-Switzerland's life cycle inventory database*, EMPA Activities 2002, available on www.empa.ch.
- Holman P.A., Shonnard D.R., Holles J.H. (2009), *Using life cycle assessment to guide catalysis research*, Ind. Eng. Chem. Res., 48, 6668-6674.
- http://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/111111/tallow-review.pdf, (2012), *Status of the tallow market*.
- Huijbregts M., Norris G., Bretz R., Citroth A., Maurice B., von Bahr B., Weidema B., de Beaufort A. (2001), *Framework for modeling data uncertainty in life cycle inventories*, The international journal of Life Cycle Assessment, volume 6, pp 127-132.
- ISO 14040, Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework.
- ISO 14044, Environmental management - Life cycle assessment - Requirements and guidelines.
- Jimenez- Gonzalez C., Constable D. (2011), *A practical Design Approach*, Green Chemistry and engineering in the context of sustainability, cap 1, pp. 3-12.
- Katryniok B., Paul S., Capron M., Dumeignil F., (2009), *Towards the Sustainable Production of Acrolein by Glycerol Dehydration*, ChemSusChem, Vol. 2, pp. 719-730.

- Katryniok B., Paul S., Bellière-Baca V., Rey P., Dumeignil F. (2010), *Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol*, Green Chem., 12, 2079-2098.
- Kidwai M., Mohan R. (2005), *Green Chemistry: An innovative technology*, Foundation of chemistry, 7: 269-287.
- Lin L., Cunsahan Z., Vittayapadung S., Xiangqian S., Mingdong D. (2011), *Opportunities and challenges for biodiesel fuel*, Applied Energy, 88, 1020-1031.
- Liu L., Ye P., Bozell J.J. (2012), *A Comparative Review of Petroleum-Based and Bio-Based Acrolein Production*, ChemSusChem, 5, 1162-1180.
- Magatani Y., Okumura K., Dubois J.L., Devaux J.F. (2013), *Catalyst and process for preparing acrolein and/or acrylic acid by dehydration reaction of glycerin*, US Patent 2013/0053595 A1, Arkema France and Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha.
- Manahan S. E. (2001), *GREEN CHEMISTRY FOR A SUSTAINABLE FUTURE*, Fundamentals of Environmental Chemistry, CRC Press LLC.
- Martin A., Armbruster U., Atia H. (2012), *Recent developments in dehydration of glycerol toward acrolein over heteropolyacids*, Eur. J. Lipid Sci. Technol., 114, 10-23.
- Matlack A. S. (2001), *Introduction to Green Chemistry*, Marcel Dekker Inc, New York.
- Metzger J. O. (2009), *Fats and oils as renewable feedstock for chemistry*, European Journal of Lipid Science and Technology, Vol 111, Issue 9, pp. 865-876.
- Muckerheide V. J. (1952), *Fat splitting and distillation*, Journal of American Oil Chemists Society, Vol 29, Issue 11, pp 490-495.
- Ohara T., Sato T., Shimizu N., Prescher G., Schwind H., Weiberg O., Marten K., Greim H. (2012), *Acrylic Acid and Derivates*, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry.
- Pagliaro M., Rossi M. (2008), *The future of glycerol: new uses of a versatile raw materil*, *Glycerol: Properties and Production*, RSC Green Chemistry Book Series.
- Pudar S., Oxagaard J., Chenoweth K., van Duin A., Goddard W. (2007), *Mechanism of Selective Oxidation of Propene to Acrolein on Bismuth Molybdates from Quantum Mechanical Calculation*, Phys. Chem., 111, 1640-1641.
- Redtenbacher J., Liebig J. (1843), Ann. Chem. 47, pp. 113-150.
- Righi S., Morfino A., Galletti P., Samor C., Tugnoli A., Stramigioli C. (2010), *Comparative cradle-to-gate life cycle assessments of cellulose dissolution with 1-*

butyl-3-methylimidazolium chloride and N-methyl-morpholine-N-oxide, Green Chem., 13, 367.

- Romero R., Martinez S. L., Natividad R. (2011), *Biodiesel Production by Using Heterogeneous Catalysts*, Alternative Fuel, InTech, available from <http://www.intechopen.com/books/alternative-fuel/biodiesel-production-by-usingheterogeneous-catalyst>.
- Schaub T., Paciello R.A. (2011), *A process for synthesis of Formic Acid by CO₂ hydrogenation: thermodynamic aspects and the role of CO*, Angew. Chem. Int. , 50, 7278-7282, Willey-VCH.
- Sharma K.S., Mudhoo A., Zhang W. (2011), *A Versatile Research Perspective*, Green Chemistry and Engineering.
- Sheehan J., Camobreco V., Duffield J., Graboski M., Shapouri H. (1998), *Life Cycle Inventory of biodiesel and petroleum diesel for use in an urban bus*.
- Sheldon R. A. (1997), *Catalysis and pollution prevention*, Chem. Ind. (London), 12-15.
- Sullivan J. L. (2001), *Life Cycle Assessment*, Discussion and Industrial Application, Ford Motor Company, Dearborn, Michigan, cap 15.
- Szmant H. H. (1989), *Organic Building Blocks of the Chemical Industry*, Wiley, New York.
- Tang S., Bourne R., Smith R., Poliakoff M. (2008), *The 24 Principles of Green Engineering and Green Chemistry: IMPROVEMENT PRODUCTIVELY*, Green Chem., 10, 268-269, The Royal Society of Chemistry.
- Thomas A. (2012), *Fats and Fatty Oils*, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry.
- Thompson M. (2000), *Understanding Environmental Values: A Cultural Theory Approach*.
- UNI EN 14214:2004 - Combustibili per autotrazione - Esteri metilici di acidi grassi (FAME) per motori diesel.
- USDA, Renewable Fuel Association, National Biodiesel Board.
- Van Gerpen J., Knothe G. (2005), *Basic of the Transesterification Reaction*, Biodiesel Production.

- Van Zelm R., Huijbregts M., Hollander H., van Jaarsveld H., Sauter F., Struijs J., van Wijnen H., van de Meent D. (2012), *Human health damage due to PM₁₀ and Ozone*, Recipe 2008.
- Weidema B. P., Wesnæs M. S. (1996), *Dataquality management for life cycle inventories-an example of using data quality indicators*, J. Cleaner Prod., Volume 4, Number 3-4, pp. 167-174.
- www.web.cals.uidaho.edu/biodiesel/tools-for-producers/triglyceride-molecular-weight-calculator/
- Yang F., Hanna M. A., Sun R. (2012), *Value-added uses for crude glycerol- a byproduct of biodiesel production*, Biotechnology for Biofuel, available from <http://www.biotechnologyforbiofuels.com/content/5/1/13>.